



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie

Institut 3: Atmosphärische Chemie

**Anthropogene Anteile
am atmosphärischen Schwefel- und
Stickstoffkreislauf und mögliche
globale Auswirkungen auf chemische
Umsetzungen in der Atmosphäre**

**Bericht im Auftrag des Umweltbundesamtes
Kontraktnummer 10402605**

von

Th. Janßen-Schmidt, E. P. Röth, G. Varhelyi, G. Gravenhorst

JüI - 1722

Juli 1981

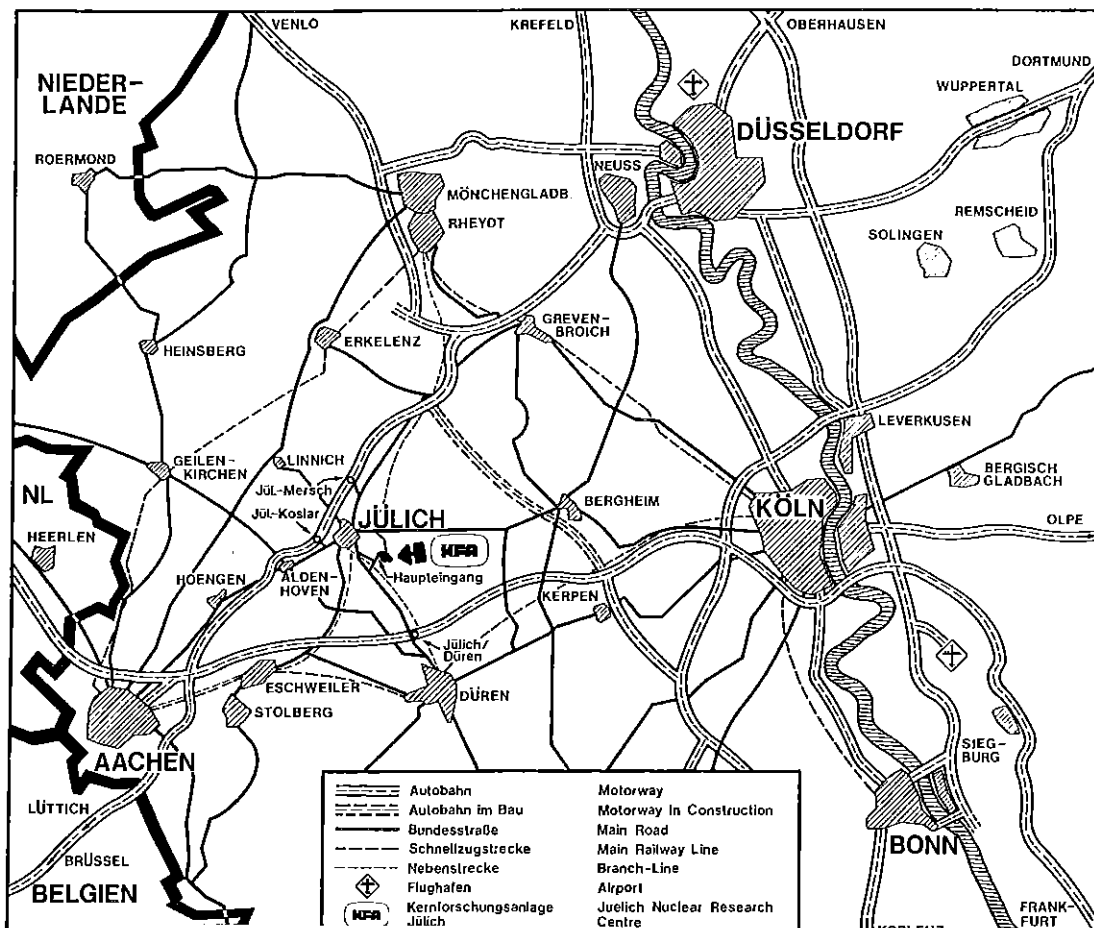
ISSN 0366-0885

**Anthropogene Anteile
am atmosphärischen Schwefel- und
Stickstoffkreislauf und mögliche
globale Auswirkungen auf chemische
Umsetzungen in der Atmosphäre**

**Bericht im Auftrag des Umweltbundesamtes
Kontraktnummer 10402605**

von

Th. Janßen-Schmidt, E. P. Röth, G. Varhelyi, G. Gravenhorst



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1722

Institut für Chemie - Institut 3: Atmosphärische Chemie Jül - 1722

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 • D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: (02461) 61-0 • Telex: 833556 kfa d

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1: Schwefel-Reaktionsschema
- Abb. 2: Schwefeldeposition im Niederschlag
- Abb. 3: Schwefelkonzentration im maritimen Aerosol
- Abb. 4: Zukünftige Entwicklung der vertikalen SO_2 -Verteilung
- Abb. 5: Abhängigkeit der HO_x -Konzentration vom NO_x -Mischungsverhältnis
- Abb. 6: NO_x -Reaktionsschema
- Abb. 7: Vertikale NO_x -Verteilung und ihre zukünftige Entwicklung
- Abb. 8: Vertikale Verteilung von OH und ihre zukünftige Entwicklung
- Abb. 9: Sauerstoff-Reaktionsschema
- Abb. 10: Vertikale O_3 -Verteilung und ihre zukünftige Entwicklung
- Abb. 11: Wasserstoff-Reaktionsschema

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1	H ₂ S Quellstärkendichte
Tabelle 2	(CH ₃) ₂ S Quellstärkendichte
Tabelle 3	CS ₂ Quellstärkendichte
Tabelle 4	COS Quellstärkendichte
Tabelle 5	Globale biogene Schwefel-Emission
Tabelle 6	Weltweite Schwefelquellstärken unterschieden nach ihrem Ursprung
Tabelle 7	Kontinentales SO ₂
Tabelle 8	Maritimes SO ₂
Tabelle 9	SO ₄ -Aerosol (kontinental)
Tabelle 10	SO ₄ - Seesalzaerosol (Ozean, Excess Ozean)
Tabelle 11	Schwefel-Senken
Tabelle 12	NO _x -Quellen und -Senken
Tabelle 13	Breitenabhängige Verteilung der natürlichen und anthropogenen Quellstärke von NO _x
Tabelle 14	Zukünftiger Energieverbrauch
Tabelle 15	Zukünftiger Energieverbrauch aus Öl, Gas, Kohle
Tabelle 16	Emissionsfaktoren für fossile Energieträger
Tabelle 17	Emissionsfaktoren für den Verkehr
Tabelle 18	Zeitlicher Trend der emittierten Spurenstoffmenge aus Öl
Tabelle 19	Zeitlicher Trend der emittierten Spurenstoffmenge aus Kohle
Tabelle 20	Zeitlicher Trend der emittierten Spurenstoffmenge aus Gas
Tabelle 21	Zeitlicher Trend der emittierten Spurenstoffmenge aus dem Kraftfahrzeugverkehr

Tabelle 22	Zeitlicher Trend (total)
Tabelle 23	Zukünftige anthropogene Entwicklung von SO_2 -S und NO_x -N im Vergleich zur konstanten natür- lichen Quellstärke
Tabelle 24	Geschwindigkeitskonstanten
Tabelle 25	Photolytische Prozesse

<u>Inhalt</u>	Seite
A. Einleitung	1
B. Der atmosphärische Schwefelkreislauf	2
1. Biogene Schwefelquellen	3
1.1. H_2S -Quellstärkendichten	3
1.2. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quellstärkendichten	5
1.3. CS_2 -Quellstärkendichten	6
1.4. COS -Quellstärkendichten	6
2. Globale biogene Schwefelemmission	8
2.1. Biogene Schwefelemmission von den Kontinenten	8
2.2. Globale biogene Schwefelemmission in Küstengebieten	11
2.3. Globale biogene Schwefelemmission von der Ozean- oberfläche	12
2.4. Globale biogene Schwefelquellen	12
3. Schwefelemmission aus Vulkanen	14
4. Schwefelemmission bei Vegetationsbränden	16
5. Emission von Schwefel im Seesalzaerosol	16
6. Sulfatanteil des luftgetragenen Mineralstaubs	17
7. Anthropogene Schwefelemmission	18
8. Zusammenfassung der Schwefelemmission in die Atmosphäre	19
9. Senken für atmosphärische Schwefelkomponenten	19
9.1. Trockene Deposition von SO_2	21
9.2. Deposition von Sulfat über den Kontinenten	24
9.3. Deposition von Sulfat über dem Ozean	27
9.3.1. Trockene Deposition von Sulfat	27
9.3.2. Sulfatdeposition im Regen	30
10. Zusammenfassung des atmosphärischen Schwefelkreislaufs	35
C. Der troposphärische Kreislauf der Stickoxide	36
1. Der zeitliche Trend anthropogener Emissionen	39

	Seite
D. Modellrechnungen	45
1. Globale Modellvorhersagen	50
2. Reaktionen von Schwefelkomponenten in der Atmosphäre	51
3. Der NO _x -Kreislauf	53
3.1. Beeinflussung der Sauerstoffkomponenten durch Zunahme der anthropogenen NO _x -Quellstärken von 1972 bis zum Jahre 2020	57
3.2. Beeinflussung der OH-Konzentration durch die Zunahme der anthropogenen Quellstärke von NO _x von 1972 bis 2020	60
3.3. Beeinflussung des Kohlenstoffkreislaufs durch die Zunahme der anthropogenen NO _x -Quellstärke von 1972 bis zum Jahre 2020	62
E. Zusammenfassung	63
Literaturverzeichnis	66

A. Einleitung

Diese Studie wurde vom Umweltbundesamt in Auftrag gegeben. Sie wurde ausgelöst durch den Umstand, daß bei der Energieerzeugung durch fossile Brennstoffe die atmosphärischen Kreisläufe einer Reihe von Spurenstoffen, darunter auch die der Schwefel- und Stickoxide in globalem Umfange beeinflußt werden. Neben dem direkten Einfluß, der Erhöhung der atmosphärischen Konzentration der emittierten Spurenstoffe, kommt es durch chemische Wechselwirkung auch zu einer indirekten Einflußnahme auf andere Spurenstoffzyklen. Es müssen deshalb zwei Fragen untersucht werden:

- i) Wie weit tragen anthropogene Emissionen zum globalen Gesamtbudget von Schwefelverbindungen und Stickoxiden in der Atmosphäre bei?

und

- ii) Welche Einflüsse dieser Emissionen auf die chemischen Vorgänge in der unteren Atmosphäre, der Troposphäre, lassen sich heute schon absehen?

Hierzu werden zum einen die natürlichen und anthropogenen Anteile an der Gesamtquellstärke von Komponenten, die in der Troposphäre wesentlich an den chemischen Umsetzungen beteiligt sind, bestimmt und ihre zukünftige Entwicklung beurteilt, zum anderen der indirekte globale anthropogene Einfluß aufgrund von Konzentrationsänderungen von Reaktionspartnern in einem eindimensionalen reaktionskinetischen Modell für die Troposphäre aufgezeigt. Diese Studie beschränkt sich auf die Troposphäre, da die emittierten Schwefel- und Stickoxide in erster Linie die Chemie der unteren Atmosphäre beeinflussen.

B. Der atmosphärische Schwefelkreislauf

Der Kreislauf von Schwefelverbindungen in der Atmosphäre wurde bereits von einer Reihe Autoren untersucht (Junge, 1960; Eriksson, 1963; Robinson und Robbins, 1968; Kellogg et al., 1972; Friend, 1973; Granat, 1976). Dabei wurde in der Regel davon ausgegangen, daß Schwefel - in der Form organischer oder anorganischer Verbindungen - hauptsächlich durch biologische oder andere natürliche Prozesse in die Atmosphäre gelangt. Menschlichen Aktivitäten wurde global nur eine untergeordnete Bedeutung zugeordnet. Aus der Tatsache, daß sich die globale Schwefelbilanz nicht lückenlos schließen ließ, wurde auf eine unbekannte Schwefelquelle geschlossen und diese in einer Emission von H_2S aus küstennahen Gebieten vermutet.

In den oben zitierten Arbeiten wurden die globalen Quellstärken nicht aus experimentell bestimmten Emissionsraten für die beteiligten Prozesse abgeleitet. In der vorliegenden Studie soll nun der Versuch unternommen werden, aus den bekannten, direkt gemessenen Emanationsraten schwefelhaltiger Verbindungen bei mikrobiologischen Prozessen globale Emissionsraten abzuleiten, um so zu einer unabhängigen Abschätzung der weltweiten biologischen Schwefelquellen zu kommen. Neben diesen biologischen Prozessen können noch andere natürliche Vorgänge zum Schwefelgehalt der Atmosphäre beitragen. Dabei handelt es sich vorwiegend um Schwefelemissionen aus Vulkanen, um Aufwirbelung von Bodenmaterial sowie um Seesalzinjektionen aus der Meeresoberfläche in die Atmosphäre. Es wird versucht, diese Emissionen auf Grund neuer Informationen zu quantifizieren. Im Anschluß an die natürlichen Schwefelquellen wird der anthropogene Anteil am Schwefelkreislauf aufgrund von bekannten Emissionsfaktoren und dem weltweiten Verbrauch von fossilen Energieträgern abgeschätzt.

Eine zusätzliche Information über die Richtigkeit der Abschätzung der globalen Quellstärken läßt sich aus einer Gegenüberstellung mit bekannten - oder abgeschätzten - Abbauraten atmosphärischer Schwefelkomponenten gewinnen. Eine Aufstellung dieser Abbauraten wird daher im Anschluß an die Diskussion der Quellen gegeben.

B.1. Biogene Schwefelquellen

Bei mikrobiologischen Umsetzungen entstehen reduzierte gasförmige Schwefelverbindungen wie H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$, CS_2 und COS , die auch in die Atmosphäre gelangen können. Eine ausführliche Diskussion der Schwefelumsetzungen im Boden findet sich bei Adams et al. (1980).

Zunächst wurde die H_2S -Bildung bei der anaeroben Sulfatatmung als einziger Prozess für die biogene Schwefelemission betrachtet (Conway, 1942; Eriksson, 1959). Erst später wurde klar, daß auch organische Schwefelkomponenten zur biogenen Schwefelemission beitragen können (Nguyen et al., 1978). Für die Komponenten H_2S (Schwefelwasserstoff), $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (Dimethylsulfid, DMS), COS (Carbonylsulfid) und CS_2 (Schwefelkohlenstoff) wird daher versucht, den Bereich ihrer Quellstärken abzuschätzen. Für $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (Dimethyldisulfid) und $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ (Methylmerkaptan) können aus Mangel an Informationen keine quantitativen Angaben gemacht werden.

B.1.1. H_2S -Quellstärkendichten

Aus thermodynamischen Gründen sollte H_2S vor allem unter anaeroben Bedingungen gebildet werden (Schlegel, 1974; Bremner und Steele, 1978), aber auch unter schwach aeroben Bedingungen ist eine Freisetzung von H_2S nicht auszuschließen.

In Laborexperimenten, bei denen allerdings H_2S -Konzentrationen (100 ppm) verwendet wurden, die wesentlich über den natürlich vorkommenden lagen, erwiesen sich bestimmte Böden jedoch als starke H_2S -Senken (Smith et al., 1973). Auch in Feldexperimenten unter natürlichen Bedingungen gab es Hinweise, daß die meisten untersuchten Böden H_2S absorbieren (Jaeschke et al., 1978). Es liegen aber auch einige Messungen von H_2S -Emissionen aus Böden vor (Delmas, 1980; Adams et al., 1980). In Tabelle 1 sind diese

		Emissionsrate (tS km ⁻² a ⁻¹)	Autor
Kontinente		abgeleitet von	
	Alfisol	-(0.01-0.04) 0.0015	Jaeschke 1978 Adams et al 1978
	Inceptisol	0.01 0.00027	" 1979 " 1978
	Lehm	0.0028 0.00014	" 1979 " 1978
	Moor	0.0004 0.03	" 1979 Georgii et al 1978
	aerobe Böden, Frankreich	0 - 0.38	Delmas et al 1979
	Äquat. Wald, Elfenbeinküste	0.1 - 2.6, Jahresmittel 1.5	Delmas 1980
	" hydromorpher Boden	2.7	" 1980
	" nicht "	0.1	" 1980
	aerobe Böden, Frankreich, Mittel	0.04	Delmas et al 1980
	Elfenbeinküste, Jahres- und Flächenmittel	0.3 - 0.9	" " 1980
Küstenge- biete	Schlamm (H ₂ S + COS)	0.2	Aneja 1979
	Watt	0.03 - 0.04	Jaeschke 1978
	Spartina alterniflora Fläche	0.03 - 0.92	Hill et al 1978
	Saliner Sumpf	0.019	Adams et al 1979
	Flache Küste) Saline Marsch) spezielle	17.5 - 440	Hansen et al 1979
	Saline Marsch) Flächen	64.4	Adams et al 1978
	Saline Marsch)	139.5	Adams et al 1979

Tab. 1: Biogene H₂S Flußdichten aus kontinentalen
und küstennahen Gebieten in die Atmosphäre

		Emissionsrate (tS km ⁻² a ⁻¹)	Autor
Kontinente			
	Alfisol	0.0015	Adams et al 1978
		0.001	" " 1979
	Inceptisol	0.00013	" " 1978
		0.0002	" " 1979
	Lehm	0.0005	" " 1978
		0.0001	" " 1979
	Histosol	0.0006	" " 1978
		0.0007	" " 1979
		0.005 - 0.008	" " 1980
	Sumpf	0.004	" " 1980
Küstenge- biete	Saline Marsch	0.66	Aneja et al 1979
	Schlamm	0.04	" " 1979
	Saliner Sumpf	0.0057	Adams et al 1978
		0.0069	" " 1979
	Saline Marsch	0.02 - 0.91	" " 1980
Ozean	berechnet	0.01	Liss und Slater 1974
	"	0.006	Maroulis und Bandy 1976
	"	0.075	Nguyen et al 1978
	" (H ₂ S + (CH ₃) ₂ S)	0.07	Graedel 1979

Tab. 2: Biogene (CH₃)₂S Flußdichten aus kontinentalen
und küstennahen Gebieten und der Ozeanober-
fläche in die Atmosphäre

getrennt nach kontinentalen und küstennahen Meßplätzen zusammengestellt. Besonders die salinen feuchten Böden scheinen H_2S zu emittieren. Die an einigen Meßplätzen beobachteten außergewöhnlich hohen Quellstärken sind jedoch sicherlich nur räumlich sehr begrenzt und wahrscheinlich auf sehr hohe organische Anreicherungen im Boden zurückzuführen (Jørgensen, 1980, persönliche Mitteilung). Die für das tropische Westafrika von Delmas (1980) aus atmosphärischen Konzentrationsänderungen abgeleiteten H_2S -Quellstärken geben erste quantitative Hinweise für eine H_2S -Emission in äquatorialen Breiten, die wegen der dort herrschenden hohen Temperaturen bei anaeroben Böden sicherlich bedeutender als in mittleren und hohen Breiten sein wird.

B.1.2. $(CH_3)_2S$ -Quellstärkendichten

Untersuchungen von Bremner (1977) zeigten, daß $(CH_3)_2S$ als Folge der Umwandlung von Methionin aus Böden entweichen kann. Es kann ebenfalls aus DMPT (Dimethyl- β -Propiothenin), einem in Algen weitverbreiteten Stoff, freigesetzt werden (Challenger, 1951), womit sich die erhöhte $(CH_3)_2S$ -Produktion in Wattgebieten erklären läßt (Delmas et al., 1979). Ferner geben intakte Blätter vermutlich auf Grund von Aktivitäten an der Blattoberfläche $(CH_3)_2S$ ab (Love-lock, 1972; Rasmussen, 1974). Die Rolle des Ozeans als $(CH_3)_2S$ -Quelle ist unsicher. Direkte Emissionsmessungen an der Meeresoberfläche existieren nicht. Die von Nguyen et al. (1978) als auch von Liss und Hater (1974) angegebenen Flußraten basieren auf $(CH_3)_2S$ -Konzentrationsmessungen im Ozeanwasser und angenommenen Transferwiderständen für die Grenzschicht Ozean/Atmosphäre. Die von Maroulis und Bandy (1977) angeführten Quellstärken beruhen auf der Interpretation atmosphärischer Konzentrationsänderungen in der atmosphärischen Grenzschicht. Sowohl die gemessenen als auch die abgeschätzten Emissionsraten sind in Tabelle 2 getrennt für Kontinente, küstennahe Gebiete und Ozeane aufgeführt. Auch hier scheint wie beim H_2S die größte Quellstärke in den Gewässern und Böden der küstennahen Gebiete aufzutreten.

B.1.3. CS₂-Quellstärkendichten

Biogenes CS₂ entsteht bei der Zersetzung der schwefelhaltigen Aminosäuren Cystein und Cystin (Bremner und Steele, 1977). Aus den wenigen Feldmessungen von CS₂-Quellstärken für Böden (Aneja et al., 1979; Adams et al., 1980) kann jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Bodenparametern und Stärke der CS₂-Emission abgeleitet werden. Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte geben lediglich ein Indiz für eine erhöhte Emission aus schlecht entwässerten Böden. Für die Ozeane sind bis jetzt Quellstärken nur berechnet worden. Die von Sze und Ko (1979) angegebene CS₂-Emission von $0.0002 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ basiert auf bestimmten Modellvorstellungen für die atmosphärische Grenzschicht. Wir haben etwas höhere Werte auf Grund von Lovelock's (1974) CS₂-Messungen im Oberflächenwasser des Ozeans zwischen 50°N und 65°S mit dem laminaren Filmmodell der Ozeanoberfläche errechnet. Diese Werte lassen darauf schließen, daß im Gegensatz zum (CH₃)₂S der Ozean für atmosphärisches CS₂ keine besondere Bedeutung hat.

B.1.4. COS-Quellstärkendichten

COS-Flußdichten wurden von Adams et al. (1978, 1979, 1980) und von Aneja et al. (1979) bisher nur für kontinentale und küstennahe Gebiete angegeben (Tab. 4). Die dort aufgeführten Quellstärkendichten stellen ebenso wie bei CS₂, H₂S und (CH₃)₂S (Tab. 1-3) nicht unbedingt repräsentative Werte für die als Bodenart oder Vegetationsform angegebene Quelle dar. Variationen der physikalischen, chemischen und biologischen Parameter der Böden und Vegetationsformen bewirken selbst kleinräumig sehr unterschiedliche Quellstärken (Adams et al., 1980). Tages- und Jahresgänge der Temperatur im Boden schon im Bereich von 5 bis 20°C können die COS-Emissionsraten um den Faktor 3 bis 4 verändern (Adams et al., 1980). Die reduzierte oder ganz unterbrochene biologische Aktivität in gemäßigten und polaren Breiten während des Winters verringert die globale jährliche Emission etwa um den Faktor 2.

		Quellstärkendichte (tS km ⁻² a ⁻¹)	Autor
Kontinente	Alfisol	0.00096	Adams et al 1978
		0.002	" " 1979
	Inceptisol	0.00085	" " 1978
		0.0012	" " 1979
	Histosol	0.0007	" " 1978
		0.0001	" " 1979
	Süßwasser (Teich)	0.014 - 0.055	" " 1979
Küstenge- biete	Schlamm	< 0.05	Aneja et al 1979
	spartina alterniflora Fläche	0.04 - 0.2	" " 1979
	saline Marsch	0.013	Adams et al 1979
	Watt	0.01 - 0.18	" " 1980
Ozean	berechnet	0.0002	Dak, Sze und Ko 1979
	berechnet	0.0004 - 0.0007	diese Arbeit

Tab. 3: Biogene CS₂ Flußdichten aus kontinentalen und küstennahen Gebieten und den Ozeanen in der Atmosphäre

		Quellstärkendichte (tS km ⁻² a ⁻¹)	Autor
Kontinente	Alfisol	0.0003	Adams et al 1978
		0.002	" " 1979
	Inceptisol	0.0022	" " 1978
	Lehm	0.0012	" " 1978
		0.0014	" " 1979
	Histosol	0.002	" " 1978
		0.02 - 0.03	" " 1980
	Sumpf	0.005	" " 1980
	Marsch	0.02	" " 1980
küstennahe Gebiete	saliner Sumpf	0.0012	" " 1978
		0.0016	" " 1979
	Schlamm	0.05	Aneja et al 1979
	Spartina alterniflora Fläche	< 0.01 - 0.03	" " 1979
	saline Marsch	0.006 - 0.6	Adams et al 1980
	saline Marsch (spezielle Fläche)	5.0	" " 1978
		6.36	" " 1979

Tab. 4: Biogene COS Flußdichte aus kontinentalen und küstennahen Gebieten in die Atmosphäre.

Die gemessenen Emissionsraten schwanken jedoch so stark, daß eine Berücksichtigung dieser Schwankungen keine Einengung der gefundenen Emissionsbereiche bewirken und nur eine genauere Kenntnis der Emissionsraten vortäuschen würde.

B.2. Globale biogene Schwefelemission

Die gemessenen Quellstärkendichten für die einzelnen Schwefelkomponenten variieren um einige Größenordnungen (Tab. 1-4) und repräsentieren nur einen bestimmten Zeitraum und einen sehr kleinen Teil der Erdoberfläche. Trotz dieses Mangels an repräsentativen Daten haben wir versucht, diese Werte auf globale Verhältnisse zu extrapolieren, da schon eine größenordnungsmäßige Kenntnis der biologischen Schwefelemissionen einen großen Fortschritt in der Beurteilung der verschiedenen Flußraten im atmosphärischen Schwefelkreislauf bedeutet. Die beträchtlichen Schwankungsbreiten der abgeschätzten Emissionsstärken berücksichtigen die vorhandenen Unsicherheiten.

B.2.1. Biogene Schwefelemission von den Kontinenten

Um die kontinentale biogene Schwefelemission abschätzen zu können, müssen die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener H_2S -Messungen aufgeklärt werden. Bei konträren Aussagen über die Funktionsweise einer bestimmten Bodenart als H_2S -Quelle oder -Senke wurde für diese Böden globale Neutralität angenommen. Für anaerobe Böden, die als H_2S -Emittenten gelten, legten wir den Bereich der Quellstärkendichte mit $0,02$ bis $1 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ fest. Der hohe obere Grenzwert gilt sicher nur für die tropisch feuchten Böden, wie sie von Delmas (1980) an der Elfenbeinküste untersucht wurden. Die globale Fläche für diesen Bodentyp erhielten wir auf zwei verschiedenen Wegen:

- i) Unter der Voraussetzung, daß nur Sümpfe, Marschland und Moore H_2S emittieren, ergab sich eine Fläche von $3.5 \times 10^6 \text{ km}^2$ (Bolin et al., 1979).
- ii) Auf Grund von Bodenkarten (FAO 1971, 1975, 1979) schätzten wir die Ausdehnung der schlecht entwässerten Böden auf etwa 5% der weltweiten Landfläche zu $7 \times 10^6 \text{ km}^2$ ab.

Mit dieser Flächenbeurteilung und der angenommenen H_2S -Flußdichte ergibt sich ein Bereich von 0.035 bis $7 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ für die H_2S -Emission aus schlecht entwässerten Böden.

Als $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Emissionsdichte wurde für die nassen Böden ein Bereich von 0.0006 bis $0.008 \times 10^6 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ und für die anderen Böden ein Bereich von 0.0001 bis $0.0015 \times 10^6 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ angenommen. Mit der Verbreitung der nassen Böden von $3.5 - 7 \times 10^6 \text{ km}^2$ ergibt sich daraus eine $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quellstärke von 0.002 bis $0.056 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Der weltweite Anteil der anderen $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ emittierten Böden wurde zu $100 \times 10^6 \text{ km}^2$ ($\hat{=}$ kontinentale Fläche abzüglich schlecht entwässerter Böden und ohne Wüstengebiete) abgeschätzt. Aus ihnen sollten demnach etwa 0.01 bis $0.15 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ als $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ entweichen. Es ergibt sich damit eine kontinentale $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quellstärke von $0.01 - 0.2 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Dieser Bereich liegt niedriger als der von Hitchcock (1975) mit $1.5 - 4.9 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ angegebene. Deren Werte basieren auf einer angenommenen Menge von Bodenerde, die als potentielle $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quelle in Frage kommt, und auf den von Lovelock (1972) angegebenen $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Emissionsraten pro Gewichtseinheit des Bodenmaterials.

Auch für die Schwefelkomponenten CS_2 und COS wurde die kontinentale Emission aufgeteilt in Quellstärken schlecht entwässerter Böden ($3.5 - 7 \times 10^6 \text{ km}^2$) und trockener, aerober Böden ($100 \times 10^6 \text{ km}^2$). Als Flußdichten für CS_2 wurden Bereiche von 0.01 bis $0.2 \text{ t S km}^2 \text{ a}^{-1}$ bzw. 0.0001 bis $0.001 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ und für COS Bereiche von 0.005 bis $0.03 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ bzw. 0.0003 bis $0.002 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ angenommen. Die daraus resultierenden CS_2 -Quellstärken berechnen sich zu $0.035 - 1.4 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ für die nassen Böden und zu 0.001 bis $0.01 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ für die trockenen Böden. Für COS ergeben sich

die entsprechenden Werte zu $0.018 - 0.21 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ für die schlecht entwässerten Böden und zu $0.03 \text{ bis } 0.2 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ für die restlichen kontinentalen Gebiete.

Als Summe der Schwefelemission trockener Böden erhält man einen Bereich von $0.04 - 0.36 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Die gesamte Quellstärke der nassen Böden liegt mit $0.09 - 8.7 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ etwas höher. Wegen der schwierigen Extrapolation sollte dieser Unterschied jedoch nicht überinterpretiert werden. Beide Quellstärken zusammen ergeben eine kontinentale biogene Schwefelemission von $0.1 - 9 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$.

Nicht allein der Boden gibt organische Schwefelverbindungen an die Atmosphäre ab, sondern auch die Vegetation setzt unmittelbar organische Schwefelverbindungen frei. Die zusätzliche Schwefelverflüchtigung von $0.5 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ von intakten und absterbenden Blättern nach Hitchcock (1975) führt zu einer kontinentalen Gesamtquellstärke für biogenen Schwefel von etwa $0.6 - 9.5 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$.

Ein ganz anderer Weg, die biogene Schwefelemission von den Kontinenten in die Atmosphäre abzuschätzen, kann auf Grund der Arbeiten von Bremner und Steele (1978) eingeschlagen werden. Sie fanden, daß durchschnittlich 1-3 % des Schwefelgehaltes von Pflanzen während einer Inkubationszeit von etwa 2 Monaten in die umgebende Luft freigesetzt wird. Nimmt man an, daß jährlich etwa $100 \times 10^{15} \text{ g}$ organisches Material abstirbt (Bolin et al., 1979) und daß der mittlere Schwefelgehalt dieses Materials 0.1 Gewichtsprozent beträgt (Altman und Dittmer, 1971; Dickinson und Pugh, 1974), so kann eine globale biogene Schwefelemission von den Kontinenten von etwa $1-3 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ abgeleitet werden. Dieser Bereich liegt innerhalb der Schwankung der Quellstärke ($0.6 - 9.5 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$), die aus Messungen für einzelne gasförmige Schwefelkomponenten abgeleitet wurde. Es kann daher angenommen werden, daß im Mittel einige Millionen Tonnen Schwefel aus kontinentalen biogenen Quellen pro Jahr in die Atmosphäre emittiert werden. Im Durchschnitt ergibt sich daraus eine Quellstärkendichte für biogenen Schwefel von $0.002 - 0.03 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Dieser Be-

reich schließt den Wert von $0.02 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$, der für das Sulfat-Regenal-Experiment-Gebiet (SURE) des Electric Power Research Institute ermittelt wurde, ein (Adams et al., 1980). In der Quellstärke für das SURE-Gebiet sind jedoch die Emissionen der Küstengebiete mit enthalten.

B.2.2. Globale biogene Schwefelemission in Küstengebieten

Von den in Tabelle 1-4 angegebenen Quellstärken für küstennahe Gebiete werden folgende Emissionswerte als realistische Bereiche von uns angesehen:

H_2S :	0.02 - 0.5	$\text{t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$:	0.02 - 0.3	$\text{t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$
CS_2 :	0.01 - 0.2	$\text{t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$
COS :	0.001 - 0.1	$\text{t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$

Sie liegen alle etwa im gleichen Größenbereich. Es wurde angenommen, daß diese Quellstärkendichten für die Estuarienfläche ($1.7 \times 10^6 \text{ km}^2$), wie sie von Woodwell et al. (1973) definiert wurde, gültig sind. Diese Fläche entspricht einem Küstenstreifen von etwa 4 km Tiefe, wenn eine weltweite Küstenlänge von $0.45 \times 10^6 \text{ km}$ (Karo, 1956) vorausgesetzt wird. Mit diesen Annahmen ergeben sich die globalen Quellstärken in küstennahen Gebieten zu

H_2S :	$0.034 - 0.85 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$:	$0.034 - 0.51 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$
CS_2 :	$0.017 - 0.34 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$
COS :	$0.002 - 0.17 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$

und eine Gesamtquellstärke der küstennahen Gebiete von $0.09 - 1.9 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Hieraus folgt eine kontinentale globale Quellstärke biogener Schwefelverbindungen von 0.7 bis $11.5 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Das bedeutet: im Mittel wird 0.005 bis $0.08 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ als biogener Schwefel in die Atmosphäre injiziert. Die für Ostamerika (SURE-Gebiet) angenommene Quellstärkendichte von $0.02 \text{ t S km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Adams et al., 1980) liegt also gut in diesem Bereich.

B.2.3. Globale biogene Schwefelemission von der Ozeanoberfläche

Bis heute gibt es keine Feldmessungen, welche die Flußraten gasförmiger Schwefelverbindungen durch die Grenzschicht Ozean/Atmosphäre absichern. Für H_2S und COS sind uns keine Möglichkeiten bekannt, marine Quellstärken mit zur Zeit vorhandenen Informationen zu berechnen. Es kann aber angenommen werden, daß wegen der guten Durchmischung der Oberflächenschicht der Ozeane der Sauerstoffgehalt dort ausreicht, um gebildetes H_2S ehe es in die Atmosphäre entweichen kann zu oxidieren. Die über dem Ozean angetroffenen H_2S -Konzentrationen (Delmas, 1980; Slatt et al., 1978) müßten dann jedoch anderen Ursprungs sein. Über eine maritime Emission von COS ist nichts bekannt; sie wird daher in dieser Studie nicht berücksichtigt.

Der große Schwankungsbereich der aus Messungen abgeleiteten maritimen $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quellstärke ($2 - 27 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$) in Tabelle 2 unterstreicht die Unsicherheiten, die mit der Angabe einer Emissionsrate der Schwefelkomponenten aus dem Ozean verbunden sind. Die heutigen Kenntnisse deuten darauf hin, daß die maritime $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Emission möglicherweise eine der wichtigsten biogenen Schwefelquellen für die Atmosphäre darstellt. Die von Sze und Ko (1979) und von uns berechneten Quellstärken für CS_2 scheinen im Vergleich zu der $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quellstärke keine Rolle zu spielen.

B.2.4. Globale biogene Schwefelquellen

Die für die einzelnen Schwefelkomponenten abgeleiteten weltweiten Quellstärken von den verschiedenen Emissionsraten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt worden. Nach unseren Abschätzungen können folgende Schwefelmengen aus biogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert werden (in 10^6 t S a^{-1})

Kontinente	0.6 - 4
küstennahe Gebiete	0.09 - 8.7
Ozeane	2 - 27
<hr/>	
global	3 - 38

Komponente	Vegetation	Kontinente ohne nasse Böden	nasse Böden (Sümpfe, Marsch, Moore)	küstennahe Gebiete	Ozean	Gesamt
H ₂ S		0.0	0.07 - 7	0.034 - 0.85	0.0	0.10 - 8
(CH ₃) ₂ S		0.01 - 0.15	0.002 - 0.056	0.034 - 0.51	2 - 27	2 - 28
CS ₂		0.001 - 0.01	0.035 - 1.4	0.017 - 0.34	0.07 - 0.24	0.1 - 2
COS		0.03 - 0.2	0.018 - 0.21	0.002 - 0.17	0.0	0.05 - 0.6
Summe	0.5	0.04 - 0.36	0.13 - 8.7	0.09 - 1.9	2 - 27	3 - 38

Tab. 5: Abschätzung der globalen biogenen Schwefelemission
(10⁶ t S a⁻¹) in die Atmosphäre

Die obere Grenze dieses Bereichs ist wesentlich durch die maritime $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Quellstärke bestimmt, die noch durch direkt gemessene Werte untermauert werden muß. Die hier vernachlässigten Komponenten $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ spielen wahrscheinlich global nur eine untergeordnete Rolle. Dies wird durch die Ergebnisse im SURE-Gebiet nahegelegt, wo $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ mit weniger als 10 % an der Gesamtschwefelemission beteiligt sind (Adams et al., 1980).

Aufgrund der hier angestellten Überlegungen kommt man zu dem Schluß, daß die globale biogene Schwefelemission wesentlich geringer ist als früher angenommen wurde (Junge, 1963; Eriksson, 1963; Robinson und Robbins, 1972; Kellogg et al., 1972; Friend, 1973; Cullis und Hirschle, 1979). Nur die von Bolin und Charlson (1976), Hallberg (1976) und Granat (1976) angegebenen Quellstärken von etwa $30 - 35 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ ergaben ähnliche Werte für die globale biogene Schwefelemission.

B.3. Schwefelemission aus Vulkanen

Eine zusätzliche natürliche Schwefelemission in die Atmosphäre tritt bei vulkanischer Aktivität auf. In globalen atmosphärischen Schwefelkreisläufen wurde diese Quellstärke bisher zwischen 1 und $10 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ angenommen. Im Vergleich zu den hohen biogenen Quellstärken, wie sie in den zitierten, früheren Arbeiten abgeschätzt worden waren, konnte diese Quelle vernachlässigt werden. Jedoch deuten Ergebnisse einzelner Untersuchungen an, daß aus vulkanischen Quellen mehr Schwefel in die Atmosphäre gelangt als bisher vermutet wurde. Die Bedeutung der nach- und zwischeneruptiven Schwefelemission im Vergleich zur eruptiven wurde in Messungen an sechs Vulkanen an der nordamerikanischen Pazifik-Küste und am Ätna deutlich (Stith et al., 1978; Carbonnelle et al., 1980). Eine genaue Schätzung für die Emission in der zwischeneruptiven Zeit muß berücksichtigen, daß bei einem Vulkan die emittierte Menge innerhalb kurzer Zeit um den Faktor 5 schwankt (Carbonnelle et al., 1976; Zettwoog und Haulet, 1978). Auf der Basis der am

Ätna gemessenen Werte schätzte Sabroux (persönliche Mitteilung, 1980) eine globale eruptive Emission von ca. $2 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ und eine nacheruptive Emission von $2 - 10 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ ab. Im Gegensatz zu seinen früheren Beurteilungen von $5 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ (Stoiber und Jepsen, 1973) schlägt Stoiber (persönliche Mitteilung zu Cadle, 1980) eine um eine Größenordnung höhere Emissionsrate auf Grund von neueren Messungen in Mittelamerika vor. Cadle gibt 1980 für vulkanische Aktivität einen Emissionswert von etwa $1/3$ der anthropogenen Quellstärke an. Dies würde einer Quellstärke von etwa $25 - 30 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ entsprechen.

Die Emissionswerte von Vulkanen beruhen vor allem auf Abschätzungen der emittierten SO_2 -Menge. Neben SO_2 sind jedoch auch andere schwefelhaltige Gase wie H_2S , COS und CS_2 in Abluftfahnen von Vulkanen beobachtet worden. Eine ausführliche Literaturstudie über die relativen Anteile von SO_2 und H_2S in fumarolen Gasen (White und Wannig, 1963) führt zu keiner eindeutigen Aussage. Auch neuere Messungen in der Rauchfahne von Vulkaneruptionen an den bereits erwähnten sechs Vulkanen in Nordamerika und am Mt St. Helens (Bulletin Upper Atmospheric Programs, 1980) schränken die Unsicherheit nicht ein.

Der COS - und CS_2 -Anteil scheint für den Gesamtschwefel fast keine Rolle zu spielen (Rasmussen et al., 1980; Cadle, 1980; Giggenbach und Le Guern, 1976).

Bei der Vulkanaktivität können zusätzliche Schwefelmengen mit der Vulkanasche an Partikel gebunden in die Atmosphäre injiziert werden. Der Bereich der abgeschätzten Menge der emittierten Vulkanasche reicht von 4 bis $150 \times 10^6 \text{ t a}^{-1}$ (Hidy und Brock, 1971; SMIC-Report, 1971). Der Anteil des löslichen Sulfats der Vulkanasche mehrerer Vulkane in Mittelamerika betrug 164 - 21700 ppm (Taylor und Stoiber, 1973) und vom Mt St. Helens 300 ppm. Die geringe in Partikelform emittierte Schwefelmenge von $< 3.2 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ wird daher innerhalb der Unsicherheit der Abschätzung der gasförmigen Schwefelkomponenten, die wir zu $20 - 30 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ annehmen, mit erfaßt.

Es zeigt sich, daß die hier abgeschätzten weltweiten vulkanischen und biogenen Schwefelemissionen etwa von der gleichen Größenordnung sind.

B.4. Schwefelemission bei Vegetationsbränden

Es konnte gezeigt werden, daß die Verbrennung von biologischem Material als wichtiger Produktionsmechanismus für atmosphärisches Kohlendioxid (Bolin et al., 1979) und Stickoxide (Böttger et al., 1978) anzusehen ist. Hier soll nun die Bedeutung für den atmosphärischen Schwefelkreislauf beurteilt werden. Aus den Daten über die verbrannten Flächen und die Flächendichte der Biomasse für diese Gebiete wurde abgeschätzt, daß jährlich $3 - 8 \times 10^{15}$ g trockenes organisches Material verbrannt werden (Böttger et al., 1978; Hampicke, 1979). Unter der Annahme, daß der S-Gehalt der Biomasse 0.1 % beträgt (Altman und Dittmer, 1971; Dickinson und Pugh, 1974), werden durch das Verbrennen von Biomasse $3 - 8 \times 10^6$ t S a⁻¹ als SO₂ in die Atmosphäre emittiert. Allein auf die tropischen Gebiete entfallen 2.7×10^6 t S a⁻¹ (Delmas, 1980). Neben dem Hauptprodukt SO₂ wurde auch H₂S in der Rauchfahne eines tropischen Vegetationsbrandes gemessen (Delmas, 1980). Der COS-Anteil an der Schwefelemission soll 0.1×10^6 t S a⁻¹ betragen (Crutzen und Seiler, 1979). Die bei Vegetationsbränden in die Atmosphäre emittierte Schwefelmenge von $3 - 8 \times 10^6$ t S a⁻¹ liegt im gleichen Größenbereich wie die globale biogene Schwefelemission aus kontinentalen und küstennahen Gebieten.

B.5. Emission von Schwefel im Seesalzaerosol

In der Regel wird davon ausgegangen, daß der Sulfatanteil im kontinentalen Aerosol und Regenwasser seinen Ursprung in gasförmigen Schwefelkomponenten hat. Als einziger natürlicher Prozess, bei dem Sulfat direkt in die Atmosphäre emittiert wird, wurde bisher die Produktion von Seesalz-Aerosol an der Meeres-

oberfläche angesehen. Die jährliche Produktion von atmosphärischem Seesalz-Schwefel wird von verschiedenen Autoren zu $44 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ angegeben (Eriksson, 1960; Junge, 1963; Robinson und Robbins, 1968; Kellogg et al., 1972; Friend, 1973; Granat, 1976). Diese Quellstärke beruht auf Überlegungen zur Deposition von Seesalzaerosol auf die Meeresoberfläche. Da auch wir die Seesalz-Quellstärke mit Hilfe von Seesalz-Depositionsraten abschätzen, wird diese Flußrate erst im Kapitel über die atmosphärischen Schwefelsenken diskutiert. Aus den später dargelegten Überlegungen resultiert eine Seesalz-Quellstärke von $193 \pm 49 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Trotz dieser im Vergleich zu dem allgemein akzeptierten Wert von $44 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ sehr großen Emissionsrate ist dieser Teil für den globalen atmosphärischen Schwefelzyklus von untergeordneter Bedeutung, da der Seesalz-Zyklus einen fast geschlossenen Kreislauf Ozean - Atmosphäre - Ozean ohne wesentliche Wechselwirkung mit den anderen Reservoiren darstellt. Die etwa zwischen 500 und 1000 m Höhe liegende Passatinversion in den subtropischen Gebieten verhindert den vertikalen Transport der Seesalzpartikel in die mittlere Troposphäre. Da das chemisch sehr stabile Seesalzsulfat in der Atmosphäre keine Umwandlungen erfährt, ist der Seesalzzyklus im atmosphärischen Kreislauf von keiner großen Bedeutung, auch wenn in ihm massenmäßig die größte Schwefelmenge umgesetzt wird.

B.6. Sulfatanteil des luftgetragenen Mineralstaubs

Nicht nur von der Ozeanoberfläche, sondern auch von den Kontinenten können große Mengen an mineralischem Sulfat in die Atmosphäre gelangen. Nach neueren Beurteilungen werden jährlich etwa $1 - 2 \times 10^{15} \text{ g}$ Mineralstaub vom Boden in die Luft aufgewirbelt (Schütz, 1979). Anhand von Messungen der Schwefelkonzentration des Saharastaubs über dem Nordatlantik wurde die Schwefelmenge im luftgetragenen Mineralstaub zu $6 \pm 4 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ festgestellt. Hierbei wurde der Schwefelgewichtsanteil des Sulfats im atmosphärischen Mineralstaub nach Eriksson (1960) mit $0.4 \pm 0.2 \%$ angesetzt.

B.7. Anthropogene Schwefelemission

Die bei der Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen (Kohle, Öl und Gas) in die Atmosphäre emittierten Schwefelmengen lassen sich im Vergleich zu den oben diskutierten Emissionen recht gut abschätzen. Aus den pro Jahr verbrauchten Mengen und dem bei den verschiedenen Prozessen pro Mengeneinheit emittierten Schwefel - angegeben als Emissionsfaktoren - kann die in die Atmosphäre abgegebene Schwefelmenge ermittelt werden. Als Grundlage für die weltweit verbrauchten Brennstoffmengen dienten Zusammenstellungen der UN (1975, 1976) und der Weltenergiekonferenz (WEC 1977, 1978). Die Emissionsfaktoren wurden den Veröffentlichungen von Reininger (1976), NUKEM (1974) und EPA (1973, 1977) entnommen. Die wichtigsten Parameter sind nochmals in den Tabellen 14 bis 23. zusammengefaßt. Dabei fällt der hier verwendete Emissionsfaktor für die Verbrennung von Kohle mit 20 kg S/t Kohle relativ hoch aus. Er basiert auf dem Wert von 19 kg S/t Kohle, der von EPA (1973, 1977) angegeben wird. Letzter Wert geht von einem mittleren Schwefelgehalt von 2 Gewichtsprozent in amerikanischer Kohle aus. Für die Verbrennung von Steinkohle in der Bundesrepublik gilt ein niedrigerer Wert von 14 kg S/t Kohle. Als Gesamtschwefelemission bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern ergibt sich damit ein Wert für 1972 von etwa $(90 \pm 15) \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ (Tabelle 22). Er liegt um $20 \times 10^6 \text{ t S}$ höher als ältere Abschätzungen. Der Unterschied kann damit erklärt werden, daß in den letzten Jahrzehnten die anthropogene Emission von Schwefel jährlich um etwa $1 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ zugenommen hat (Cullis und Hirschler, 1980).

Der Fehlerbereich kommt hauptsächlich durch die Unsicherheit im mittleren globalen SO_2 -Emissionsfaktor für Kohle zustande. Ein Großteil der Verbrennung von Biomasse - vor allem in den tropischen Bereichen - ist auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen. Dadurch erhöht sich die gesamte anthropogene Schwefelemission.

sion um etwa $2-7 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ (Tabelle 6). Die Verhüttung sulfidischer Erze (Blei, Kupfer, Zink) trägt jährlich etwa $10 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ zur globalen anthropogenen SO_2 -Emission bei. Diese Zahlen stützen sich auf die ebenfalls von EPA angegebenen Emissionsfaktoren (EPA, 1973, 1977).

Zusammenfassend ergibt die Abschätzung für das Jahr 1972 eine anthropogene Gesamtemission von Schwefelkomponenten in die Atmosphäre zu $80 - 120 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$.

B.8. Zusammenfassung der Schwefelemission in die Atmosphäre

In Tabelle 6 sind die weltweiten Schwefelquellstärken zusammengestellt. Sieht man aufgrund des oben gesagten vom Seesalz ab, so gelangt der größte Teil der Schwefelverbindungen als Folge menschlicher Aktivität in die Atmosphäre, während natürliche Prozesse nur zu etwa einem Drittel an der Gesamtemission beteiligt sind. Unter den natürlichen Quellen läßt sich eine genaue Rangordnung nicht festlegen, dazu sind die Unsicherheitsbereiche der einzelnen Abschätzungen zu groß.

B.9. Senken für atmosphärische Schwefelkomponenten

In Abbildung 1 sind für die hier untersuchten Schwefelverbindungen ihre möglichen Reaktionswege in der Atmosphäre zusammengestellt. Die als Produkte auftretenden gasförmigen Komponenten H_2S und SO_2 können durch Absorption an der Erdoberfläche wieder aus der Atmosphäre entfernt werden. Es führen jedoch auch Reaktionspfade zu partikelförmigem Sulfat, das durch trockene Deposition abgebaut wird oder nach Inkorporation in Wolken- und Regentropfen im Niederschlag zum Erdboden gelangt. Außerdem können H_2S

Quelle	globale Quellstärke (10^6 t S a^{-1})	
	Bereich	
biogene Emission	3 - 38	
Vulkanismus	20 - 30	
Seesalz	140 - 240	
Mineralstaub	2 - 10	
Vegetationsbrände		
natürlich	~ 1	
Anthropogene Emission (fossile Brennstoffe + Vegetationsbrände)	80 - 120	
natürliche Emission		
ohne Seesalz	26 - 79	
mit Seesalz	166 - 319	
Gesamtemission		
ohne Seesalz	101 - 194	
mit Seesalz	241 - 434	

Tab. 6: Globale Emissionen von Schwefelkomponenten in die Atmosphäre

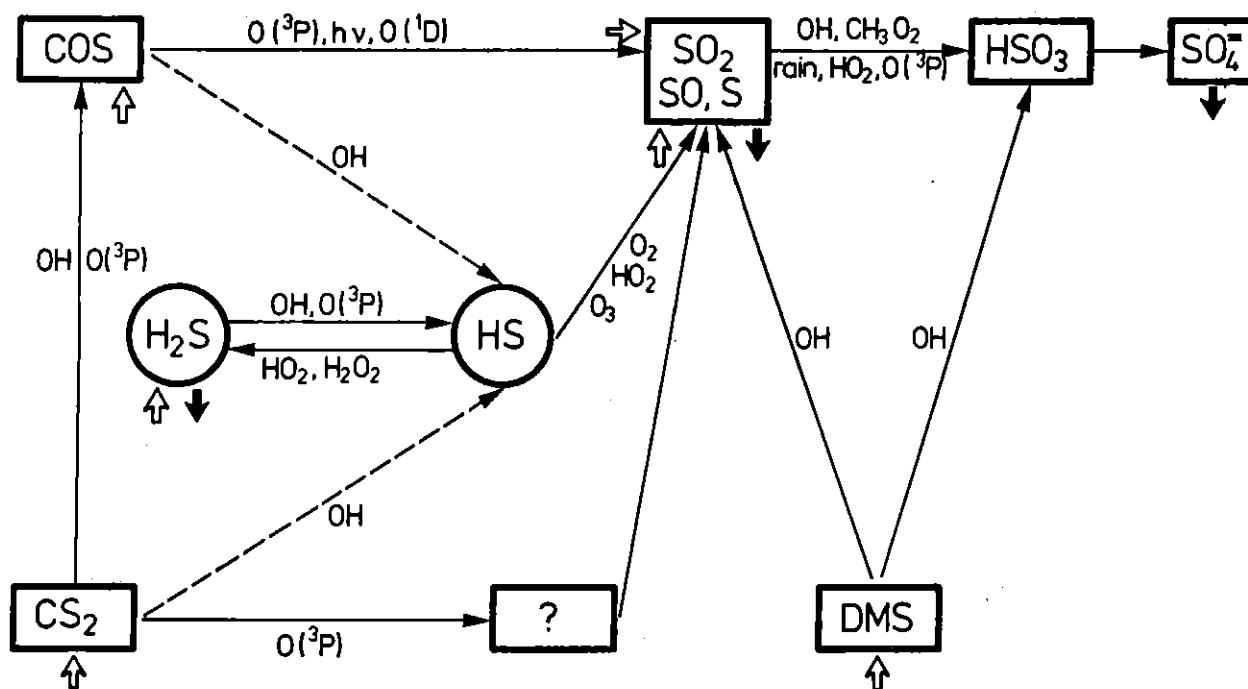


Abb. 1: Reaktionsschema des Schwefelkomponenten.

Offene Pfeile deuten direkte Emission einer Komponente in die Atmosphäre an - ausgefüllte Pfeile Deposition einer Komponente durch Regen. Die Reaktion von COS und CS₂ mit OH ist ungewiss, auf jeden Fall langsam und deshalb gestrichelt eingezeichnet. Die Reaktion von SO₂ zu SO₄²⁻ läuft über einige zum Teil heterogene Reaktionsstufen, die hier nicht eingezeichnet sind.

und SO_2 direkt von Wassertropfen absorbiert und nach Aufoxidation in der wässrigen Phase als Sulfat ausgerechnet werden. Als Hauptsenken für die in die Atmosphäre emittierten Schwefelkomponenten kommen daher die trockene Deposition von gasförmigem H_2S und SO_2 und von partikelförmigem Sulfat sowie die nasse Deposition von Sulfat in Frage.

Die H_2S -Interaktionen mit dem Boden wurden bereits bei der H_2S -Produktion von biologischen Quellen diskutiert. Dort wurde angenommen, daß H_2S von anaeroben Böden in die Atmosphäre emittiert wird und der Nettoeffekt aller anderen Böden im Augenblick am besten dadurch angenähert werden kann, daß kein H_2S -Transfer durch die Grenzschicht Atmosphäre/Boden stattfindet.

Bisherige Abschätzungen der globalen Schwefelzyklen (Eriksson, 1963; Junge, 1963; Robinson und Robbins, 1970; Kellogg et al., 1972; Friend, 1973; Granat, 1976) haben sich wesentlich auf die nasse und trockene Deposition von Schwefeldioxid und Sulfat gestützt. Die Ergebnisse für die trockene und nasse Deposition von Sulfat auf den Kontinenten stimmen dabei innerhalb eines Faktors 2 recht gut überein. Die trockenen Depositionsraten für SO_2 über dem Land und den Ozeanen variieren um den Faktor 5 bzw. 7 und werden für Seesalzsulfat und Überschußsulfat über dem Ozean meistens gar nicht berücksichtigt. Auch wurden die Depositionen dieser beiden Komponenten im Niederschlag über dem Ozean nur von Kellogg et al. (1972) getrennt behandelt, so daß es gerechtfertigt erscheint, diese Flußraten mit neuen Ansätzen abzuschätzen und dabei zwischenzeitlich bekanntgewordene Informationen einzuschließen.

B.9.1. Trockene Deposition von SO_2

Der Fluß F eines Spurenstoffs zum Erdboden hin wird generell proportional der Spurenstoffkonzentration C in der gut durchmischten Grenzschicht gesetzt: $F = v \times C$. Der Proportionalitäts-

faktor v , die Depositionsgeschwindigkeit, ist einmal abhängig von den Widerständen der turbulenten und molekularen Diffusion in der Grenzschicht, zum anderen von der physikalischen Struktur und chemischen Affinität der Erdoberfläche. Der turbulente Diffusionswiderstand in der Grenzschicht wird für die verschiedenen gasförmigen und partikelförmigen Spurenstoffe gleich sein. Die anderen Einflußgrößen wie molekulare Diffusion und physikalisch-chemische Beschaffenheit der Grenzfläche wirken sich auf die verschiedenen Spurenstoffe unterschiedlich aus.

Eine genaue Abschätzung der trockenen Deposition erfordert eine räumliche und zeitliche Mittelung über das Produkt aus Depositionsgeschwindigkeit und Konzentration, $v \times C$, da beide sich in Ort und Zeit ändern. Wegen meßtechnischer Schwierigkeiten gibt es aber in kontinentalen Reinluftgebieten und über den Ozeanen immer noch zu wenig Messungen der SO_2 -Konzentration. Auch die Depositionsgeschwindigkeit ist längst nicht für alle wichtigen Oberflächentypen mit genügender Genauigkeit bekannt, so daß eine solche Mittelung gegenwärtig nicht durchführbar ist. Um zu einer vorläufigen Abschätzung der trockenen Deposition von SO_2 zu gelangen, gehen wir deshalb folgendermaßen vor:

Gestützt auf die in Tabelle 7 und 8 angegebenen SO_2 -Konzentrationen sehen wir einen mittleren Wert von $0.5 - 1 \mu\text{g SO}_2\text{-S/m}^3$ für den kontinentalen Bereich und von $0.075 \pm 0.03 \mu\text{g SO}_2\text{-S/m}^3$ für den maritimen Bereich als realistisch an. Einen Überblick über gemessene SO_2 -Depositionsgeschwindigkeiten gaben kürzlich Garland (1978), Jonas (1978, 1980) und Sehmel (1980). Die angeführten Werte schwanken zwischen 0.014 und 7.5 cm/sec . Im allgemeinen wird für SO_2 eine Depositionsgeschwindigkeit von $0.8 \pm 0.4 \text{ cm/sec}$ als realistischer globaler Mittelwert über Land angenommen.

Gebiet	SO ₂ -Konzentration (µg S m ⁻³)		Autor
Europa		3.2	Meszaros (1978)
Nordamerika			
Ost-Kanada			
background	0.8		
regional	3.5	1.1	Whelpdale und Galloway (1979)
Ost-USA		7.0	
Mittel-USA		3 - 6	Breeding et al (1973)
Zentral-Amerika		0.4 - 1.5	Lodge (1974)
Süd-Amerika		ca. 0.4	Lodge (1974)
Afrika			
Elfenbeinküste		0.3	Delmas (1980)
Antarktik		0 - 1	Fisher et al (1968)
kontinentales Mittel		0.5 - 1	diese Arbeit

Tab. 7: SO₂ - Konzentrationen
über den Kontinenten

Gebiet	SO ₂ -Konzentration (µg S m ⁻³)		Autor
Atlantik			
Färøer		< 0.5	Rudolph, 1970
Färøer		0.1	Büchen und Georgii, 1971
Färøer		0.09	Prahm et al, 1976
Nordatlantik, Grönland		0.2	Flyger et al, 1976
Äquatoriale N.-Atlantik		< 0.5	Büchen und Georgii, 1971
" "		0.1	Gravenhorst, 1975
Elfenbeinküste		< 0.02-0.04	Delmas, 1980
Indischer Ozean		0.6	Horrmuth et al, 1980
Atlantik		0.13	
Ind. Ozean 5°-15°S		0.02	Nguyen et al, 1974
Atlantik		0.05	
Ind. Ozean 15°-45°S		0.05	Nguyen et al, 1974
Hawaii		< 0.5	Junge, 1963
Maritimer Mittelwert	0.075 ± 0.03		diese Arbeit

Tab. 8: SO₂- Konzentrationen in
der ozeannahen Atmosphäre
über den Meeren

Für die Deposition von SO_2 auf Wasseroberflächen schwanken die experimentell bestimmten Depositionsraten zwischen 0.2 und 4 cm/sec je nach meteorologischen Bedingungen (Garland et al., 1976; Koch, 1979; Whelpdale und Shaw, 1974). Die von Whelpdale und Shaw gefundenen, sehr hohen Werte sind zum Teil auf die verwendete Modellvorstellung für den Transportwiderstand zwischen Atmosphäre und Wasseroberfläche zurückzuführen, insbesondere wurde angenommen, daß der Oberflächenwiderstand für SO_2 und H_2O gleich ist.

Als Depositionsgeschwindigkeit über dem Ozean haben wir ebenfalls einen Wert von 0.8 ± 0.4 cm/sec als realistisch angesetzt. Dieser Wert liegt etwa um einen Faktor 4 niedriger als der von Prahm et al. (1976) aus Budgetüberlegungen resultierende Wert für das Gebiet des Atlantischen Ozeans nordwestlich von Schottland.

Mit den oben abgeleiteten Konzentrationen und Depositionsgeschwindigkeiten erhalten wir einen SO_2 -Fluß zum Boden über dem Kontinent von $28 \pm 12 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ und zur Ozeanoberfläche von $5 \pm 3 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$.

B.9.2. Deposition von Sulfat über den Kontinenten

Die Depositionsgeschwindigkeit für die trockene Ablagerung des Sulfatanteils im atmosphärischen Aerosol anzugeben ist mit noch größeren Schwierigkeiten verbunden als für SO_2 . Selbst innerhalb eines engen Radienbereichs der Partikel schwanken die ermittelten Werte um vier Größenordnungen (Jonas, 1978, 1980; Sehmel, 1980). Außerdem wurden bei den meisten Untersuchungen entweder künstliche Aerosole oder künstliche Oberflächen eingesetzt, so daß es problematisch erscheint, diese Ergebnisse auf natürliche Verhältnisse zu übertragen. Allgemeine Übereinstimmung herrscht jedoch, daß die Depositionsgeschwindigkeit von Teilchen mit einem mittleren Radius von 0.2 - 0.4 μm zu größeren Teilchen hin monoton zunimmt. In dieser Untersuchung haben wir für den atmosphärischen Sulfatanteil über dem Kontinent eine Depositionsgeschwindigkeit von 0.1 ± 0.05 cm/sec angenommen. Dieser Wert beruht einmal auf Depositionsmessungen von atmosphärischem Sulfat in einer ländlichen

und einer städtischen Umgebung (Koch, 1979). An beiden Orten wurde eine mittlere Depositionsgeschwindigkeit von 0.2 cm/sec für die Ablagerung von atmosphärischen Sulfatteilchen auf künstlichen Oberflächen (Teflon, Kunstrasen) gemessen. Im Gegensatz zu dieser Untersuchung haben Jonas und Vogt (1980) Depositionsmessungen von künstlichem radioaktivem Aerosol auf natürlichen Vegetationsflächen durchgeführt. Sie erhielten für Teilchen kleiner als $1.5 \mu\text{m}$ - einen Bereich in dem auch das kontinentale Sulfat angetroffen wird - einen häufigsten Wert, der im Bereich zwischen 0.04 und 0.08 cm/sec lag. Eine Depositionsgeschwindigkeit für kontinentales Sulfataerosol auf natürliche Böden und Vegetationsformen von $0.1 \pm 0.05 \text{ cm/sec}$ erscheint uns daher eine sinnvolle Annahme.

Kontinentale Sulfatkonzentrationen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Aus ihnen haben wir einen repräsentativen Wert von $1.0 \pm 0.5 \mu\text{g SO}_4\text{-S/m}^3$ abgeleitet. Mit einer Depositionsgeschwindigkeit von $0.1 \pm 0.05 \text{ cm/sec}$ ergibt sich dann eine mittlere $\text{SO}_4\text{-Depositionsrate}$ von $5 \pm 4 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ über den Kontinenten.

Ein Teil der in die Atmosphäre emittierten Schwefelkomponenten wird als Sulfat im Regen wieder aus der Atmosphäre entfernt (siehe Abb. 1). Es liegen Konzentrationsmessungen des Sulfats im Niederschlagswasser in relativ großer Anzahl vor. Ihre Interpretation ist jedoch nicht ganz unproblematisch. Bei einem Teil der Untersuchungen wurde auch durch trockene Deposition abgeschiedenes Sulfat mit erfaßt, außerdem wurden oft Regenkonzentrationen berichtet, die nicht mit der Niederschlagsmenge gewichtet waren. Die von uns berücksichtigten jährlichen Schwefeldepositionsraten im Regen über den Kontinenten sind in Abbildung 2 eingetragen; für die Gebiete von Europa und Nordamerika sind aus Platzgründen nur mittlere Depositionsraten wiedergegeben. Die Daten wurden entsprechend der Fläche, für die sie als repräsentativ angesehen wurden, gewichtet.

Aus der Integration der geographischen Verteilung der Depositionsraten erhielten wir eine mittlere Depositionsrate für das Sulfat im Regen über den Kontinenten von $(70 \pm 30) \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$. Dieser

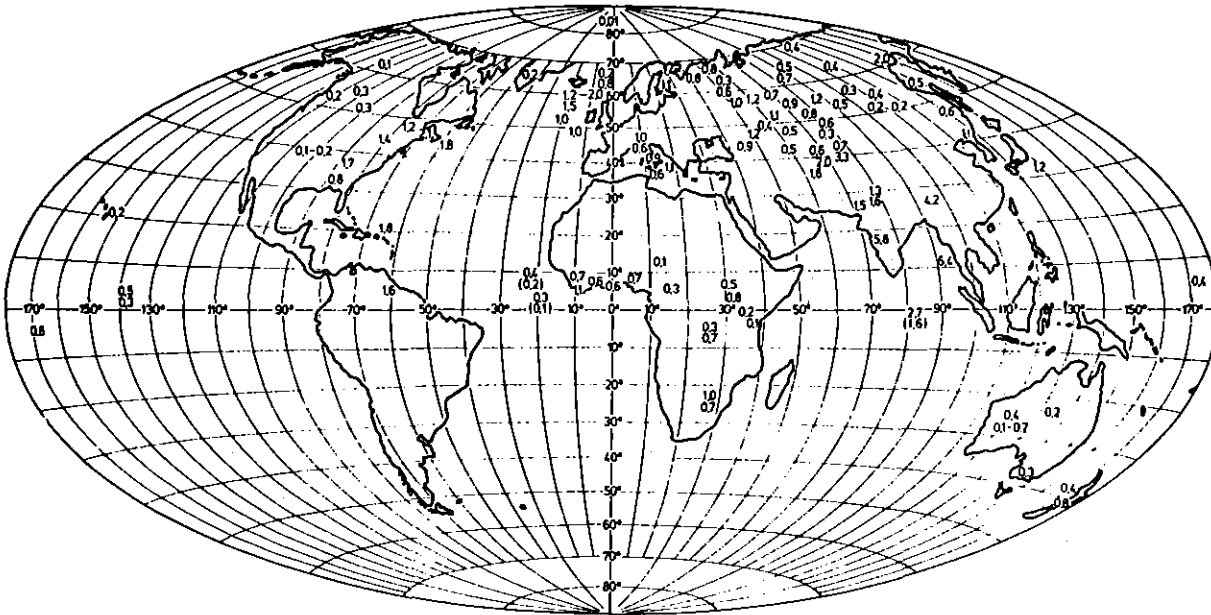


Abb. 2: Schwefeldeposition im Niederschlag (Überschußsulfat in Klammern). Die Werte sind in $\mu\text{g S m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ angegeben.

Gebiet	SO ₄ ⁼ -Konzentration (µg S m ⁻³)		Autor
Europa		1.7	Meszaros (1978)
Nordamerika			
Ostkanada	0.1	0.5	Whelpdale and Galbally (1979)
regional	2.0		
Ost-USA		2.7	Altshuller (1973)
regional	2.0		
Gesamt			
West-USA		0.3	Gillette, Blifford (1971)
USA		1.5	EPA (1975)
Südamerika			
Brasilia		0.2	Lawson und Winchester (1978)
Goiás		0.2	" "
Punta Arenas (Excess)		0.01	" "
Afrika			
Elfenbeinküste		0.15	Delmas (1980)
Antarktik, Südpol		0.05	Maenhaut et al (1979)
Kontinentales Mittel		1 ± 0.5	diese Arbeit

Tab. 9: Die Sulfatkonzentration im luftgetragenen Aerosol über den Kontinenten

Wert liegt wesentlich höher als die durch trockene Deposition von Sulfat oder SO_2 abgeschiedene Schwefelmenge. Für die Atmosphäre über den Kontinenten stellt demnach die Sulfatdeposition im Regen die größte Schwefelsenke dar.

B.9.3. Deposition von Sulfat über dem Ozean

Der Sulfatanteil im maritimen Aerosol kann aufgrund seiner unterschiedlichen Herkunft und aufgrund seiner Verteilung über verschiedene Größenbereiche in zwei Komponenten unterteilt werden. Den weitaus größten Bestandteil stellt das Seesalzsulfat, welches direkt auf den Sulfatgehalt des Meerwassers zurückzuführen ist. Es verteilt sich mit seiner überwiegenden Masse auf Partikel mit Radien von größer als $1 \mu\text{m}$ (Gravenhorst, 1975a, b). Neben diesem Seesalzanteil wird im maritimen Aerosol ein Überschuß an Sulfat beobachtet. Diese Komponente ist zu 75 % auf Partikel mit einem Radius kleiner als $1 \mu\text{m}$ verteilt und weist ein ähnliches Größenspektrum auf wie das kontinentale Sulfat. Die restlichen 25 % werden in Teilchen der gleichen Größenverteilung wie die des Seesalzaerosols angetroffen.

B.9.3.1. Trockene Deposition von Sulfat

Für Teilchen mit einem Radius von etwa $1 \mu\text{m}$ werden für Wasseroberflächen und eine Windgeschwindigkeit von 8 bis 10 m/sec (etwa repräsentative maritime Bedingungen) Depositionsgeschwindigkeiten von 1 - 1.3 cm/sec vorhergesagt (Slinn und Slinn, 1980). Aus Beryllium-7-Messungen in und über dem Ozean wurden Depositionsgeschwindigkeiten von 0.7 - 3.0 cm/sec für die Summe aus nasser und trockener Deposition abgeleitet (Silker, 1974). An einer Küstenmeßstelle auf den Shetland Inseln in der Nähe von Lerwick wurden aus Natrium- und Chloroxidkonzentrationen in der Luft und ihrer deponierten Mengen Depositionsgeschwindigkeiten zwischen 2.8 und 4.2 cm/sec bestimmt (Cawse, 1974). Wir haben aus diesen Angaben einen Wert von $1.5 \pm 0.5 \text{ cm/sec}$ als mittlere Depositionsgeschwindigkeit für die maritimen Aerosole mit Radien größer als $1 \mu\text{m}$ abgeleitet.

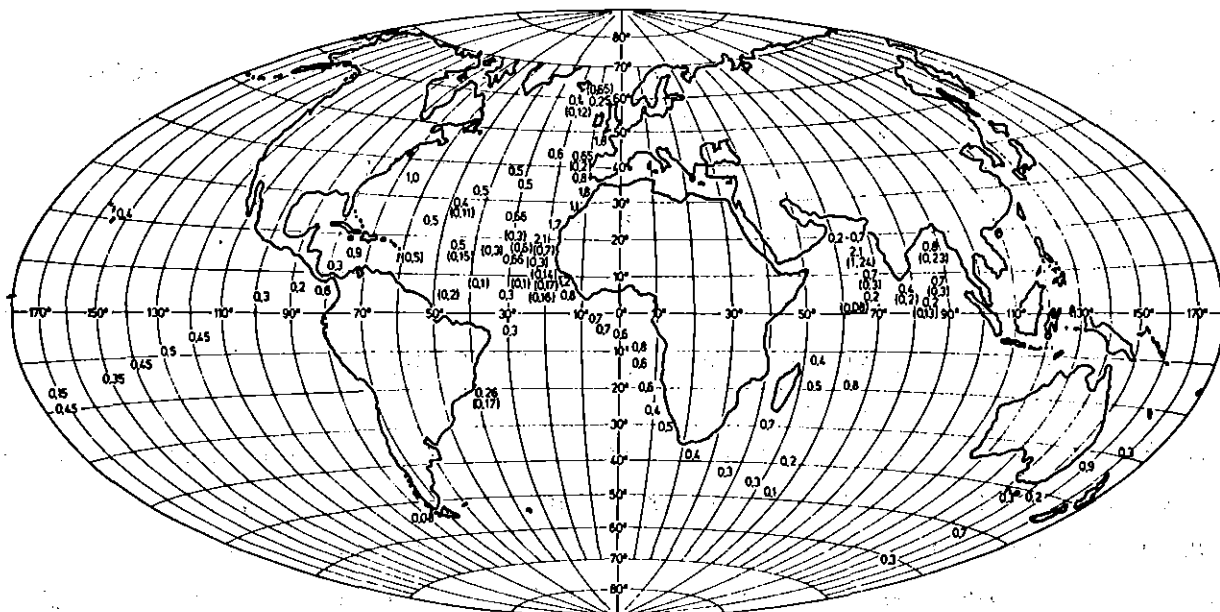


Abb. 3: Schwefelkonzentration im maritimen Aerosol (Überschußsulfat in Klammern). Die Werte sind in $\mu\text{g S m}^{-3}$ angegeben.

Gebiet	Fläche (10^6 km^2)	Niederschlagsmenge (10^{15} l)	SO_4^{2-} -Konzentration ($\mu\text{g S m}^{-3}$)	
			Seesalz	Überschußsulfat
Nordhemisphäre	154	179	0.3 - 0.5	0.3 - 0.5
Äquator - 40° Süd	130	134	0.3 - 0.5	0.1 - 0.2
Antarktis - 40° Süd	76	71	0.3 - 0.5	0.05 - 0.15

Tab. 10: Die angenommenen Sulfatkonzentrationen im maritimen Aerosol in drei Breitengürteln über den Ozeanen.

Darunter fällt in erster Linie das Seesalzaerosol sowie ca. 25 % des Überschußsulfats. Für den restlichen Teil des Überschußsulfats wird eine Depositionsgeschwindigkeit von 0.1 ± 0.05 cm/sec wie für das kontinentale Aerosol angenommen.

Seesalzkonzentrationen in der oberflächennahen Luftschicht sind in Abbildung 3 aufgetragen. Aus ihnen läßt sich eine mittlere Seesalzkonzentration von $0.3 - 0.5 \mu\text{g SO}_4^{=}\text{-S /m}^3$ extrapolieren (Tabelle 10). Mit einer Depositionsgeschwindigkeit von 1.5 ± 0.5 cm/sec ergibt sich eine trockene Seesalzdeposition über dem Ozean von $68 \pm 28 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$.

Für das Überschußsulfat im Aerosol über dem Ozean gibt es bisher nur wenige Messungen (Abb. 2). Dennoch haben wir auf der Basis dieser Werte für drei maritime Bereiche Konzentrationen des Überschußsulfats generalisiert (Tab. 10). Der Anteil des Überschußsulfats am Gesamtsulfat scheint auf der Nordhemisphäre höher zu liegen als auf der Südhemisphäre. Eine Begründung hierfür kann in der geringeren Entfernung der Kontinente und der höheren Industrialisierung in der Nordhemisphäre liegen, so daß sich kontinentale anthropogene Einflüsse über dem Nordatlantik und wohl auch über dem Nordpazifik bemerkbar machen. Auch dürfte wegen der größeren Landmasse mehr Vulkanismus auf der Nordhemisphäre anzutreffen sein.

Rahn und McCaffrey (1979) zeigen, daß der Schwefelgehalt im Aerosol in den entlegenen polaren Gebieten der Nordhemisphäre eng mit Konzentrationen anthropogener Komponenten korreliert. Jedoch ist es nicht möglich, aus ihren Ergebnissen die anthropogenen und natürlichen Anteile im Überschußsulfat zu quantifizieren. Die Werte in Tabelle 10 legen nahe, dem Überschußsulfat auf der Südhemisphäre vorwiegend natürliche Quellen zuzuordnen. Unter der Voraussetzung, daß die natürlichen Quellen zur gleichen Luftkonzentration von $\text{SO}_4^{=}$ auf der Nord- und Südhemisphäre führen, sollte der anthropogene Anteil im maritimen Gesamtsulfat auf der Nordhemisphäre mit 0.2 bis $0.4 \mu\text{g SO}_4^{=}\text{-S/m}^3$ etwa 2 bis 3 mal so hoch wie der natürliche Anteil liegen. Wird 75 % des Gesamtüberschußsulfats mit einer Depositionsgeschwindigkeit von 0.1 ± 0.05 cm/sec und 25 % mit einer

Depositionsgeschwindigkeit von 1.5 ± 0.5 cm/sec zur Ozeanoberfläche transportiert, so ergibt sich für die trockene Deposition von Überschußsulfat insgesamt ein Wert von $13 \pm 4 \times 10^6$ t S a⁻¹.

B.9.3.2. Sulfatdeposition im Regen

Das Ausmaß der nassen Sulfatdeposition über den Ozeanen soll hier auf zwei verschiedene Arten abgeschätzt werden:

- i) Die wenigen Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung von maritimen Niederschlägen werden auf die gesamte Ozeanoberfläche extrapoliert.
- ii) Gemessene maritime Aerosolkonzentrationen werden unter der Annahme eines konstanten Auswaschfaktors in Regenkonzentrationen umgerechnet. Mit diesen Werten und der jährlichen Niederschlagsmenge wird dann die im Regen deponierte Schwefelmenge ermittelt.

Sulfatmessungen von maritimen Niederschlägen sind in Abbildung 2 zusammengestellt. Aus ihnen haben wir einen Bereich der Sulfatkonzentrationen im Regen von $0.2 - 0.3$ µg SO₄⁼-S/ml für das Seesalzsulfat und von $0.15 - 0.25$ µg SO₄⁼-S/ml für das Überschußsulfat abgeleitet. Bei einer jährlichen Niederschlagsmenge von 384×10^{15} l über den Ozeanen (Baumgartner und Reichel, 1975) werden somit etwa $80 - 120 \times 10^6$ t S Seesalz und etwa $60 - 100 \times 10^6$ t S Überschußsulfat im maritimen Niederschlag jährlich deponiert.

Der zweite Weg, die im Regen deponierte Menge zu bestimmen, basiert auf gefundenen Zusammenhängen zwischen Spurenstoffkonzentrationen im Aerosol und im Niederschlag (Junge, 1977). Danach darf angenommen werden, daß etwa die Spurenstoffmenge von $0.5 - 1$ Kubikmeter in einem Milliliter Regenwasser inkorporiert wird. Wird diese Relation auf den über dem Ozean im Aerosol angetroffenen Schwefel (Tab. 10) und die maritime Niederschlagsmenge angewandt, so ergibt

sich eine nasse maritime Deposition von $115 \pm 40 \times 10^6$ t S für den Seesalzschwefel und von $47 \pm 12 \times 10^6$ t S für den Schwefel im Überschußsulfat pro Jahr.

Die nach beiden Methoden ermittelten Seesalzdepositionsraten von $80 - 120 \times 10^6$ t S bzw. $115 \pm 45 \times 10^6$ t S stimmen recht gut überein, während die Schwefeldepositionsraten des Überschußsulfats mit $60 - 100 \times 10^6$ t S bzw. $47 \pm 12 \times 10^6$ t S unterschiedliche Bereiche überdecken.

Auf der Grundlage dieser Untersuchung bevorzugen wir folgende Bereiche für die maritimen Depositionsraten im Regen:

Seesalzschwefel:	$110 \pm 40 \times 10^6$ t S a ⁻¹
Überschußsulfat:	$65 \pm 25 \times 10^6$ t S a ⁻¹

Vergleicht man die Depositionsraten von Seesalzschwefel und Überschußschwefel über dem Ozean, so fällt auf, daß bei der trockenen Deposition das Seesalz wegen seiner größeren Partikel etwa 5 mal mehr zur Ablagerung von Schwefel an der Ozeanoberfläche beiträgt als das Überschußsulfat, obwohl es nur eine 1,5 bis 2 mal größere Konzentration besitzt.

Bei der Deposition im Regen spielt der Größenunterschied der Partikel keine Rolle, da bei der Wolkenbildung alle sulfathaltigen Teilchen mit Radien größer als $0.1 \mu\text{m}$ - gleichgültig ob Seesalzteilchen oder Überschußsulfatteilchen - als Kondensationskerne in die Wolkenelemente inkorporiert werden. Die Deposition von Schwefel im maritimen Niederschlag ist deshalb für das Seesalzsulfat nur etwa zweimal so groß wie für das Überschußsulfat.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Summe von nasser und trockener Seesalzdeposition über den Ozeanen für den Schwefel im Seesalz eine Flußrate aus der Atmosphäre in den Ozean von etwa $178 \pm 50 \times 10^6$ t S a⁻¹. Da aber auch ein Teil des Seesalzes erst über den Kontinenten aus der Atmosphäre entfernt wird, erhöht sich dieser Wert noch. Die Erhöhung wurde zu $15 \pm 5 \times 10^6$ t S a⁻¹ abgeschätzt,

unter den Annahmen, daß

- i) sich bei einer durchschnittlichen Schwefelkonzentration des Seesalzes von 0.3 bis 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in der ozeannahen Grenzschicht etwa $0.2 - 0.5 \times 10^{-3}$ g S in einer Säule von 2.5 km Höhe und einer Grundfläche von 1 m^2 befinden (Woodcock, 1953; Dinger et al., 1970; Hobbs, 1971; Gordon et al., 1977),
- ii) das Seesalz mit einer Windgeschwindigkeit von 4 m/sec senkrecht zum Küstenverlauf über die Hälfte der Küstenlänge vom Ozean ins Landesinnere transportiert wird.

Von der Gesamtemission des Seesalzaerosols an der Meeresoberfläche wird nach diesen Überlegungen etwa $8 \pm 3 \%$ auf die Kontinente transportiert. Ein ähnlicher Prozentsatz (10 %) wurde von Eriksson (1960) vorgeschlagen, wenngleich auch die absolute Menge mit 4×10^6 t S beträchtlich geringer war.

Da das Seesalz-Sulfat ein abgeschlossenes System darstellt, in dem keine chemischen Umsetzungen ablaufen, muß die Gesamtdpositionsrate von $(193 \pm 49) \times 10^6$ t S a^{-1} auch gerade durch die Gesamtproduktion aufgewogen werden. Die so gewonnene Produktionsrate liegt um einen Faktor 4-5 höher als der bisher angenommene Wert von 44×10^6 t S a^{-1} (Eriksson, 1960).

Nicht berücksichtigt ist dabei der Anteil am Seesalzaerosol, der nur wenige Zentimeter oder Meter Höhe über Meeresniveau erreicht und dann wieder in den Ozean zurückfällt, sondern nur das Seesalzaerosol, das in Höhen von etwa 10 bis 20 Metern gelangt, in denen die meisten maritimen Aerosolmessungen durchgeführt wurden.

Die trockene und nasse Deposition vom Überschußschwefel im Bereich der Ozeane beträgt nach unseren Überlegungen zusammen $78 \pm 25 \times 10^6$ t S a^{-1} . Diese Flußrate ist wesentlich größer als die von uns abgeschätzte biogene Schwefelemmission von der Ozeanoberfläche und den Küstenbereichen (29×10^6 t S a^{-1}). Der Unterschied könnte bedeuten, daß die beiden Flußraten von uns nicht

realistisch erfaßt wurden. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß von den Kontinenten größere Mengen von anthropogenen und natürlichen Schwefelkomponenten auf die Ozeane hinaus transportiert werden als biogener Schwefel aus marinen Quellen in umgekehrter Richtung. Dieser resultierende Nettotransport in der Atmosphäre von den Kontinenten zu den Meeren hat nach den vorliegenden Werten eine Schwefeldeposition über den Meeren zur Folge, die etwa 2-3 mal so groß ist wie die biogene maritime Schwefelemission.

Die verschiedenen von uns vorgeschlagenen weltweiten Schwefeltransferraten sind in Tabelle 11 zusammengefaßt und mit bisherigen Annahmen verglichen. Wegen des hohen Seesalzanteils erhielten wir die bisher höchste weltweite Schwefeldepositionsrate. Wird der Seesalzanteil nicht berücksichtigt, so werden etwa $186 \pm 41 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ aus der Atmosphäre zum Erdboden transferiert. Über Land wird etwa 2mal mehr Schwefel durch nasse Deposition als durch trockene entfernt. Über den Ozeanen wird etwa 3mal mehr Schwefel in den Niederschlag inkorporiert, als direkt von der Ozeanoberfläche absorbiert wird. Die Vorgänge, die zur Inkorporation von Schwefel in die Regentropfen führen, sind daher von großer Bedeutung für den Abbau von atmosphärischen Schwefelkomponenten.

Der Flußrate von $186 \pm 41 \times 10^6 \text{ t S a}^{-1}$ (ohne Seesalz) aus der Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition (Tab. 11) steht eine Emissionsrate von $155 \pm 22 \text{ t S a}^{-1}$ (ohne Seesalz) gegenüber (Tab. 6). Berücksichtigt man, daß diese Transferraten unabhängig voneinander gewonnen wurden, so muß die relativ gute Übereinstimmung als Indiz für die Richtigkeit der hier gemachten Annahmen gewertet werden.

	Eriksson 1960	Junge 1963	Robinson Robbins 1968	Kellogg et al 1972	Friend 1973	Granat 1976	diese Arbeit
trockene Deposition							
SO ₂ Land	77	70	26	15	15	28	28 ± 12
Ozean	70	70	25		25	10	5 ± 3
SO ₄ Überschuß Land		15	20	10	20	0	5 ± 3
Überschuß Ozean				0			13 ± 4
Seesalz Ozean				0			68 ± 28
nasse Deposition							
SO ₄ Überschuß Land	57	55	70	82	86	43	70 ± 30
Überschuß Ozean		60		33			65 ± 25
Seesalz Ozean				39			110 ± 40
nasse und trockene Deposition							
Seesalz Land	4			4	4	4	15 ± 5
Gesamt Ozean	146		71	72	71	63	257 ± 55
Gesamtdeposition	354	270	212	183	221	148	379 ± 64
							186 ± 41 (ohne Seesalz)

Tab. 11: Weltweite Flußraten aus der Atmosphäre für die trockene und nasse Deposition von Schwefelkomponenten (10^6 tS a⁻¹)

B.10. Zusammenfassung des atmosphärischen Schwefelkreislaufs

Die in dieser Untersuchung erarbeiteten natürlichen und anthropogenen Schwefelemissionsraten in die Atmosphäre sind in Tabelle 6 zusammengestellt und die Transferraten von der Atmosphäre zum Erdboden werden in Tabelle 11 mit bisher angenommenen Werten verglichen. Folgende wesentliche Punkte sollen nochmals hervorgehoben werden:

- i) Biogene Schwefelquellen sind nicht in so großem Maße an der natürlichen Schwefelemission beteiligt, wie bisher angenommen wurde.
- ii) Die Emission von Dimethylsulfid aus dem Ozean kann den überwiegenden Anteil an den biogenen Quellen ausmachen, die Abschätzung ist aber mit einer großen Unsicherheit behaftet.
- iii) Die Vulkanemission liegt gegenüber früheren Abschätzungen um eine Zehnerpotenz höher.
- iv) Weltweit wird weniger Schwefel durch natürliche Prozesse (ohne die Seesalzproduktion) an die Atmosphäre abgegeben als aufgrund anthropogener Aktivitäten.
- v) Die Seesalzproduktion liegt um etwa einen Faktor 4 höher als bisher angenommen wurde.
- vi) Weltweit wird der atmosphärische Schwefel (ohne Seesalzanteil) in erster Linie als Sulfat mit dem kontinentalen und maritimen Regen aus der Atmosphäre entfernt.
- vii) Die mit Ausnahme vom Seesalz direkt bestimmten Quellstärken und Abbauraten stimmen im Rahmen der abgeschätzten Unsicherheiten gut überein.

C. Der troposphärische Kreislauf der Stickoxide

Stickoxide spielen eine wichtige Rolle bei fast allen photochemischen Prozessen in der Atmosphäre, da sie in großem Maße an den schnellen Umwandlungsreaktionen zwischen den äußerst reaktiven Radikalen, wie z.B. OH/HO_2 , beteiligt sind. Diese Reaktionen führen unter anderem auch zur Bildung von photochemischem Smog. Gebildet werden Stickoxide hauptsächlich als Nebenprodukt bei Verbrennungsprozessen sowie bei biologischen Umsetzungen im Boden.

Der globale Zyklus der Stickstoffkomponenten ist zuletzt ausführlich von Böttger et al. (1978) beschrieben worden. In dieser Arbeit wurden Quellen und Senken für die einzelnen Komponenten zusammengestellt und quantifiziert. In der Zwischenzeit hat sich unsere Kenntnis über die chemischen Umsetzungen der verschiedenen Komponenten in der Atmosphäre wesentlich verbessert. So konnten unter anderem HNO_2 und NO_3 als Zwischenprodukte nachgewiesen werden (Perner und Platt, 1979; Platt et al., 1980a, b; Noxon et al., 1978).

Die Vorstellungen über die Quellen von NO_x werden durch diese neuen Informationen jedoch nicht beeinflusst. Auch die Bedeutung der Senkenmechanismen ändert sich nicht wesentlich, da die einzelnen Stickoxidkomponenten in schnellen Reaktionszyklen ineinander übergeführt werden, aus denen im wesentlichen nur die Umwandlung zu gasförmigem HNO_3 hinausführt. Dieses wird dann direkt am Boden absorbiert wie auch das NO_2 oder aber an Teilchen angelagert, die dann ihrerseits durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Die von Böttger et al. (1978) angegebenen Quellstärken und Abbauraten wurden hier daher im wesentlichen übernommen. Lediglich der Bereich für die NO_x -Produktion durch Blitze wurde niedriger abgeschätzt, da neuere Abschätzungen eine geringe globale Effektivität dieser natürlichen NO_x -Quelle andeuten. Alle übrigen Transferraten erfahren auf Grund neuerer Daten nur wenig Veränderung. Eine Übersicht über die weltweiten Emissions- und Abbauraten für NO_x -Komponenten sind in

Tabelle 12 zusammengefaßt. Die Bereiche, die die Werte für Quellen und Senken überdecken, stimmen in etwa überein. Natürliche und anthropogene NO_x -Quellen halten sich etwa die Waage. Bulkdeposition von Nitrat (die Spurenstoffmenge, die in Regensammlern in Regen- und Trockenzeiten akkumuliert wird) und die darin möglicherweise enthaltene trockene Deposition von NO_2 stellen die wichtigsten Senken dar. Da die natürlichen und anthropogenen Quellen geographisch sehr stark voneinander getrennt sind, haben wir für 5° Breitenintervalle die Quellstärken in natürliche und anthropogene Prozesse aufgeteilt und gegenübergestellt (Tab. 13). In den mittleren Breiten der Nordhemisphäre beträgt der anthropogene Anteil über 80 % der Gesamtemission, wenn über alle Längengrade gemittelt wird. In den industrialisierten Gebieten wird dieser Anteil sicher noch höher liegen.

Wie weit die anthropogen erzeugten Stickoxide von ihren Emissionsorten forttransportiert werden, kann nur ungefähr beurteilt werden, da Messungen von gas- und partikelförmigen Stickstoffkomponenten in Reinluft nur vereinzelt vorliegen. Auch kann durch Konzentrationsmessungen allein noch nicht eindeutig auf die Art der Stickstoffquellen geschlossen werden. Ein Hinweis, daß NO_x nicht allzu weit transportiert wird, bevor es aus der Atmosphäre entfernt wird, ergibt sich aus der Arbeit von Böttger et al. (1978), die zeigt, daß die Isolinien der Nitratdeposition relativ eng die Quellgebiete umschließen. Diese Arbeit zeigt aber auch, daß NO_x von den Kontinenten auf die Ozeane gelangt. Beides ist auf Grund der raschen Umwandlung von NO_2 zu HNO_3 und dessen raschem Ausregnen zu erwarten.

Über den Ozeanen wird nach Böttger et al. (1978) im Niederschlag und durch trockene Deposition etwa $9.5 \pm 6 \times 10^6 \text{ t N a}^{-1}$ aus der Atmosphäre entfernt. Diese Menge macht etwa ein Drittel des jährlichen NO_x -Flusses von $25 \pm 10 \times 10^6 \text{ t N a}^{-1}$ zur Erdoberfläche aus. Da aus dem Ozean nur sehr geringe Mengen von Stickoxiden emittiert werden - wir haben diese Quellstärke zu $0.0007 \times 10^6 \text{ t N a}^{-1}$ abgeschätzt -, müssen die beobachteten NO_x -Mengen, die über den Ozeanen deponiert werden, hauptsächlich durch Transport von NO_x kontinentalen Ursprungs über die Ozeane erklärt werden.

Quellen		Senken	
natürlich		Bulk-Deposition	15 - 35
Blitze	1.5 - 15	davon Trockendeposition	
1/2 Buschfeuer	0.9 - 2.2	NO ₂ (Böden, Vegetation, Ozean)	6 - 16
Böden	1 - 3	HNO ₃	< 4
Ozean	0.0007	PAN	< 0.6 - 1.5
Stratosphärische N ₂ O-Reaktion	1.7	Nitrataerosol	
NH ₃ -Oxidation	1.2 - 4.9	Kontinent	< 2 - 4
Zwischensumme	6.3 - 26.8	Ozean	0.2 - 2.5
anthropogen			
fossile Brennstoffe	9.2 - 18.5		
Waldrodung	0.8 - 3.4		
1/2 Buschfeuer	0.9 - 2.2		
Mineraldünger	< 0.2		
Zwischensumme	10.9 - 24.2	Gesamtabbaurrate	15 - 35
Gesamtquellstärke	17.2 - 51		

Tab. 12: Globale Quellstärken und Abbauraten für atmosphärische NO_x-Komponenten (10⁶ t N a⁻¹)

Breite	Emissionsrate (10 ⁶ t N a ⁻¹)			anthropogene Emission % von gesamt
	anthropogen	natürlich	gesamt	
90 - 85 N		< 0.1	< 0.1	
85 - 80		< 0.1	< 0.1	
80 - 75		< 0.1	< 0.1	
75 - 70		0.2±0.1	0.2±0.1	
70 - 65		0.2±0.1	0.2±0.1	
65 - 60	0.1±0.1	0.5±0.2	0.6±0.2	17±18
60 - 55	1.0±0.4	0.6±0.2	1.6±0.4	63±29
55 - 50	3.2±1.2	0.6±0.3	3.8±1.2	84±41
50 - 45	3.2±1.2	0.5±0.2	3.8±1.2	84±41
45 - 40	2.4±0.8	0.5±0.3	2.9±0.8	83±36
40 - 35	2.2±0.8	0.6±0.3	2.8±0.8	79±36
35 - 30	1.7±0.6	0.6±0.3	2.3±0.7	74±34
30 - 25	0.4±0.2	0.7±0.4	1.1±0.4	36±22
25 - 20	0.3±0.1	0.7±0.4	1.0±0.4	30±16
20 - 15	0.7±0.3	0.9±0.4	1.6±0.5	44±23
15 - 10	0.6±0.3	1.0±0.5	1.6±0.6	38±23
10 - 5	0.6±0.3	1.3±0.5	1.9±0.6	32±19
5 - 0	0.3±0.2	1.2±0.4	1.5±0.4	20±14
0 - 5 S	0.4±0.2	1.2±0.5	1.6±0.5	25±15
5 - 10	0.5±0.3	1.3±0.5	1.8±0.6	28±19
10 - 15	0.5±0.2	1.2±0.5	1.7±0.5	29±15
15 - 20	0.4±0.2	0.8±0.4	1.2±0.4	33±20
20 - 25	0.2±0.1	0.7±0.4	0.9±0.4	22±15
25 - 30	0.3±0.1	0.7±0.4	1.0±0.4	33±16
30 - 35	0.1±0.05	0.5±0.3	0.6±0.3	17±12
35 - 40	0.1±0.05	0.4±0.3	0.5±0.3	20±16
40 - 45	< 0.1	0.4±0.2	0.5±0.2	< 33
45 - 50	< 0.1	0.3±0.1	0.4±0.1	< 33
50 - 55		0.2±0.1	0.2±0.1	
55 - 60		0.2±0.05	0.2±0.05	
		0.1±0.05	0.1±0.05	
60 - 65		< 0.1	< 0.1	
65 - 70				
70 - 75				
75 - 80				
80 - 85				
85 - 90				

Tab. 13: Abgeschätzte NO_x Emissionsraten natürlicher und anthropogener Quellen (1977) als Funktion der Breite

Auf Grund der anthropogen emittierten Mengen von Stickoxiden, die weltweit etwa denen aus natürlichen Quellen entsprechen, und der globalen Verteilung der Stickoxidkomponenten kann gesagt werden, daß der natürliche atmosphärische Kreislauf der Stickoxide auch häufig schon stark durch anthropogene Aktivitäten beeinflusst wird. Wie sich dies in Zukunft verändern wird, soll anhand von Vorhersagen zur Entwicklung des Energieverbrauchs und der relativen Anteile der einzelnen Energieträger untersucht werden.

C.1. Der zeitliche Trend anthropogener Emissionen

Anthropogene Emission von Spurenstoffen in die Atmosphäre tritt im wesentlichen bei der Energieerzeugung auf. Auf Grund des in die Zukunft projizierten Gesamtenergieverbrauchs und der relativen Anteile einzelner Energieträger wird daher von uns versucht, die zukünftige Entwicklung der anthropogenen Anteile an den weltweiten Emissionen von Spurenstoffen in die Atmosphäre zu beurteilen.

Wir stützen unsere Annahmen auf Studien der Weltenergiekonferenz (WEC 1977, 1978). In ihnen wird der Weltenergieverbrauch für die Zeit bis zum Jahre 2020 für den Fall einer niedrigen (3 % pro Jahr) und einer hohen (4.1 % pro Jahr) Zuwachsrates des wirtschaftlichen Wachstums vorhergesagt. Wird die gegenwärtige ökonomische Lage in der Welt berücksichtigt, so ist eher ein niedriges Wachstum wahrscheinlich. Wir haben daher unsere Aussagen auf ein Szenario für den Weltenergieverbrauch von Connolly et al. (1979) gestützt, das auf früheren Abschätzungen der Weltenergiekonferenz (WEC 1977) für den Fall eines weltweiten niedrigeren ökonomischen Wachstums (3 % pro Jahr) basiert (Tab. 14). Mit dem zukünftig erwarteten Verbrauch von Brennstoffen: Kohle, Gas, Öl (ohne Verbrauch durch Verkehr) (Tab. 15) und dem Bereich der möglichen Emissionsfaktoren (Tab. 16) (EPA 1973, 1977; Böttger et al., 1978; NUKEM 1974; Reiniger, 1976; Hassel et al., 1980) wurde die anthropogene Emission von SO_2 und NO_x vorhergesagt.

	1972		1985		2000		2020	
	EJ	%	EJ	%	EJ	%	EJ	%
Kohle	66	25	77	22	122	24	230	27
Öl	115	43	147	42	163	31	145	17
Gas	46	17	50	14	74	14	84	10
Kernenergie	2	1	22	6	85	16	246	29
Wasser	14	5	23	7	34	7	56	7
Sonstige	26	10	30	9	44	8	78	10
Gesamt	269	100	349	100	519	100	839	100

Tab. 14: Verteilung des zukünftigen Weltenergiebedarfs auf die einzelnen Primärenergieträger (Connolly et al, 1979)

1 EJ = 10^{18} J = 34.1×10^6 t Steinkohleeinheiten

	Öl (ohne Verkehr) 10^{12} l	Kohle 10^9 t	Gas 10^{12} m ³
1972	2.0	Industrie 2.4 Haushalt 0.4	Industrie 1.0 Haushalt 0.4
2000	2.8	Industrie 4.4 Haushalt 0.7	Industrie 1.6 Haushalt 0.6
2020	2.5	Industrie 8.4 Haushalt 1.3	Industrie 1.9 Haushalt 0.7

Tab. 15: Der vorhergesagte zeitliche Trend des Verbrauchs fossiler Energieträger

	SO ₂	NO _x
Kohle (kg/t)	20 ± 5	1.0 - 2.8
Öl (ohne Transport) (kg/10 ³ l)	14	1.5 - 3 (g/kg)
Gas (kg/10 ⁶ m ³)	4.8	600 - 3000
Verkehr (g/km)		
1972		0.9 - 1.2
2000		0.9 - 1.2
2020		0.9 - 1.2

Tab. 16: Emissionsfaktoren bei der Verwendung fossiler Energieträger nach Zusammenstellungen von EPA 1973, 1977, Böttger et al., 1978.

Die Gewichtsangaben beziehen sich auf S bzw. N.

Bei der Berechnung der zukünftigen Emissionen aus dem Energieverbrauch im Verkehr wurde zusätzlich ein möglicher Trend der Emissionsfaktoren abgeschätzt (Tab. 16). Diese Emissionsfaktoren geben die von Kraftfahrzeugen pro gefahrenen Kilometer emittierte Spurenstoffmenge an. Die heutigen weltweit mit Kraftfahrzeugen pro Jahr gefahrenen Kilometer wurden aus dem Kraftfahrzeugbestand und einer angenommenen jährlichen Fahrleistung von 10.000 bis 15.000 km pro Fahrzeug abgeleitet. Die zukünftige weltweite Fahrleistung pro Jahr wurde berechnet, indem die heutige Fahrleistung pro Fahrzeug mit dem Verhältnis aus zukünftigem und heutigem Benzinverbrauch pro Kraftfahrzeug multipliziert wurde. Der heutige jährliche Benzinverbrauch pro Kraftfahrzeug wurde aus einer 10.000 - 15.000 km Fahrleistung pro Jahr und einem durchschnittlichen Benzinverbrauch von 0,1 l/km berechnet, der zukünftige aus dem vorausgesagten Gesamtbenzinverbrauch und dem vorausgesagten Kraftfahrzeugbestand (WEC 1977). Die so abgeleitete zukünftige Fahrleistung pro Kraftfahrzeug und Jahr wurde dann mit dem vorhergesagten Kraftfahrzeugbestand multipliziert, um die zukünftigen weltweit gefahrenen Kilometer auszurechnen (Tab. 17).

Aus dem so ermittelten Verbrauch von Kohle, Öl, Benzin und Gas und den entsprechenden Emissionsfaktoren wurden die bei der Verbrennung in die Atmosphäre emittierten Spurenstoffmengen berechnet. Die zeitlichen Trends der Emission einzelner Komponenten sind in den Tabellen 18, 19, 20 und 21 für die Emission bei der Verbrennung von Kohle, Öl, Benzin und Gas zusammengestellt. In Tabelle 22 können die relativen Anteile der einzelnen Emissionsmechanismen an der Gesamtemission eines Spurenstoffs bei der Verbrennung fossiler Energieträger und ihr zeitlicher Trend miteinander verglichen werden. Für die Schwefelemission ist hauptsächlich die Kohleverbrennung verantwortlich. Die NO_x -Belastung verteilt sich zur Zeit gleichmäßig auf alle Verbrennungsprozesse. Mehr und mehr wird jedoch der Kohleverbrauch auch den Hauptanteil an der NO_x -Emission übernehmen. Die Emission von NO_x wird sich in den nächsten 40 Jahren unter den angenommenen Bedingungen etwa verdoppeln, während die emittierte Schwefeldioxidmenge sich etwa verdreifachen sollte.

Die für die Verbrennung von fossilen Energieträgern abgeleitete Emission von Schwefel- und Stickoxiden stimmt mit anderen Untersuchungen recht gut überein (Cullis und Hirschler, 1979; Böttger et al., 1978).

	KFZ-Bestand 10^6	mittlere Fahrleistung 10^3 km	globale Fahrleistung 10^{12} km a ⁻¹
1972	220	15 - 20	3.3 - 4.4
2000	532	13 - 17	6.9 - 9.0
2020	847	12 - 17	10.2 - 14.4

Tab. 17: Zeitlicher Trend der Kenngrößen für den Kraftfahrzeugverkehr abgeleitet unter Berücksichtigung von WEC 1977 und Böttger et al., 1978.

	SO ₂ 10 ⁶ t S/a	NO _x 10 ⁶ t N/a
1972	29	3 - 5
2000	40	4 - 8
2020	36	3 - 7

Tab. 18: Bei der Verbrennung von Öl (ohne Verkehr) in die Atmosphäre pro Jahr emittierte Spurenstoffmengen und ihr vermuteter zukünftiger Trend.

	SO ₂ 10 ⁶ t S/a	NO _x 10 ⁶ t N/a
1972 Industrie Haushalt	0.007	0.8 - 4.2
2000 Industrie Haushalt	0.01	1.3 - 7
2020 Industrie Haushalt	0.012	2 - 8

Tab. 20: Bei der Verbrennung von Gas emittierte Spurenstoffmengen und ihr vermuteter zeitlicher Trend.

	SO ₂ 10 ⁶ t S/a	NO _x 10 ⁶ t N/a
1972 Industrie Haushalt	60 ± 15	3 - 8
2000 Industrie Haushalt	100 ± 25	5 - 14
2020 Industrie Haushalt	200 ± 50	10 - 27

Tab. 19: Bei der Verbrennung von Kohle in die Atmosphäre pro Jahr emittierte Spurenstoffmengen und ihr vermuteter zeitlicher Trend (basierend auf Tabelle 15 und 16).

	NO _x 10 ⁶ t N/a
1972	3 - 6
2000	6 - 11
2020	9 - 17

Tab. 21: Beim Kraftfahrzeugverkehr in die Atmosphäre emittierte Spurenstoffmengen und ihr vermuteter zeitlicher Trend.

		SO ₂ 10 ⁶ t S/a	NO _x 10 ⁶ t N/a
1972	Kohle	60 ± 15	3 - 8
	Öl	29	3 - 5
	Transport	-	3 - 6
	Gas	0.01	1 - 4
	Gesamt	89 ± 15	10 - 23
2000	Kohle	100 ± 25	5 - 14
	Öl	40	4 - 8
	Transport	-	6 - 11
	Gas	0.02	1 - 7
	Gesamt	140 ± 25	16 - 40
2020	Kohle	200 ± 50	10 - 27
	Öl	36	3 - 7
	Transport	-	9 - 17
	Gas	0.03	2 - 8
	Gesamt	236 ± 50	24 - 59

Tab. 22: Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern in die Atmosphäre emittierte Spurenstoffmengen und ihr vermuteter zeitlicher Trend in der Zukunft.
(Die Zahlen wurden abgeschätzt unter der Annahme, daß sich die Emissionsfaktoren in der Zukunft nicht ändern.)

	Schwefel			NO _x		
	natürlich		anthropogen	natürlich		anthropogen
	ohne Vulkane	mit Vulkanen		ohne Blitze	mit Blitzen	
1972	25	45 - 55	80 - 120	5 - 12	10 - 17	8 - 21
2000	25	45 - 55	130 - 180	5 - 12	10 - 17	13 - 38
2020	25	45 - 55	200 - 300	5 - 12	10 - 17	20 - 55

Tab. 23: Globale Emissionsraten von Schwefel und NO_x (als N) in 10⁶ t a⁻¹. Die anthropogenen Emissionen setzen sich zusammen aus der Verbrennung fossiler Energieträger, der Verbrennung von Biomasse und der Erzverhüttung.

D. Modellrechnungen

Bisher wurde in globalen atmosphärischen Modellen vorwiegend der Einfluß von langlebigen, anthropogenen Schadstoffen untersucht. Dabei konzentrierte sich das Hauptaugenmerk auf die Erfassung der Vorgänge, die die Ozonkonzentration in der Stratosphäre bestimmen (NAS, 1976; Logan et al., 1977; Derwent und Eggleton, 1978; Ehhalt, 1978; NAS, 1979; Isaksen und Stordal, 1980). Da die anthropogen emittierten Stickoxide und Schwefelverbindungen vorwiegend in der Troposphäre reagieren, wurde ein reaktionskinetisches Modell auf diese besonderen Erfordernisse ausgedehnt. Dies bezieht sich insbesondere auf heterogene Reaktionen zwischen Stickstoff- sowie Schwefelkomponenten und der Flüssigwasserphase, welche zum Teil die Verweilzeit dieser Komponenten in der Troposphäre bestimmen, wie aus den im Rahmen dieser Studie gewonnenen Ergebnissen deutlich wird.

Grundlage für sämtliche Berechnungen bildet ein 1-dimensionales (1-D) Model, das auf der Lösung der Kontinuitätsgleichung für alle Spurenstoffe im Höhenbereich 0-50 km beruht:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = P_i - D_i C_i - r_i C_i - \frac{\partial}{\partial z} \phi_i$$

mit z: Höhe

t: Zeit

C_i : Konzentration der Substanz i

P_i : Produktion von i

D_i : Destruktionsrate von i (Gasphasenreaktionen)

r_i : Destruktionsrate von i (heterogene Prozesse)

ϕ_i : $- K_z \rho \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_i}{\rho} \right]$: Fluß der Substanz i

ρ : Luftdichte

K_z : vertikaler Austauschparameter

Die Lösung der Kontinuitätsgleichungen für alle Substanzen unter Vorgabe von Randbedingungen - Mischungsverhältnisse oder Flußraten für die einzelnen Komponenten am Erdboden - ergibt dann ihre mittlere globale Vertikalverteilung. Die Lösung der Kontinuitätsgleichung wird zu jedem berechneten Zeitpunkt für einen quasi-stationären Zustand, d.h. $\partial C_i / \partial t = 0$, durchgeführt. Dies ist legitim, da hier nur langfristige Trends vorhergesagt werden sollen (Größenordnung: Jahre), gegen die die Einstellung des photochemischen Gleichgewichtes für die reaktiven Komponenten wie SO_2 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , NH_3 , HNO_2 und HNO_3 praktisch momentan erfolgt (Größenordnung: Tage). Für die im Modell enthaltenen langlebigen Spurengase wie CH_4 etc. bewirkt der schnelle vertikale Austausch unmittelbar eine gute Durchmischung der Troposphäre. Der zeitliche Trend wird daher nur durch eine Änderung in den Randwerten, insbesondere durch die Änderung der Emissionsraten am Boden bewirkt. Es erübrigt sich folglich der Einsatz eines wesentlich mehr Rechenzeit erfordernden Langzeitmodells.

Die Modellaussagen beziehen sich auf die U.S. Standard Atmosphere (1966) $30^\circ - 60^\circ \text{ N}$ Frühjahr/Herbst und basieren in der Troposphäre auf einem vertikalen Transportparameter K_z von $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in der bodennahen Grenzschicht. Die photochemischen Produktions- (P_i) bzw. Destruktionsterme ($D_i C_i$) für eine Substanz ergeben sich unmittelbar aus dem in den Tabellen 24 und 25 aufgelisteten Reaktionsschema.

Die wesentlichste Verbesserung dieses Modells gegenüber Vorläufern sehen wir in der Berücksichtigung einer Wechselwirkung zwischen Gasphase und flüssiger Phase. Unsere Betrachtungsweise erlaubt explizit, die Menge der in Wolken- und Regenwasser inkorporierten Substanz in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wolken und Regen zu beeinflussen in großem Maße die Konzentrationen der wasserlöslichen, gasförmigen und festen Komponenten SO_2 , $\text{SO}_4^{=}$, NH_3 , $\text{NH}_4^{=}$ und $(\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^{=})$.

Tab. 24: In den Modellrechnungen benutzte Geschwindigkeitskonstanten

Bis auf wenige Ausnahmen sind die Geschwindigkeitskonstanten einer Übersicht des National Bureau of Standards, 1978 entnommen.

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1.06(-34) \cdot \exp(510/T)$
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$1.50(-11) \cdot \exp(-2220/T)$
$N + O + M \rightarrow NO + M$	$1.80(-31) \cdot T^{-72}$
$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	$1.55(-32) \cdot \exp(584/T)$
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$9.30(-12)$
$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M$	$1.00(-31)$
$O + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1.00(-11)$
$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$3.50(-11)$
$O + H_2 \rightarrow H + OH$	$8.80(-12) \cdot \exp(-4200/T)$
$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	$1.10(-10) \cdot \exp(-9240/T)$
$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$2.75(-12) \cdot \exp(-2125/T)$
$O + SO + M \rightarrow SO_2 + M$	$1.90(-31)$
$O + SO_2 + M \rightarrow SO_3 + M$	$3.40(-32) \cdot \exp(-1130/T)$
$O + SO_3 \rightarrow SO_2 + O_2$	$3.00(-16) \cdot \exp(-500/T)$
$O + H_2S \rightarrow OH + HS$	$7.20(-12) \cdot \exp(-1550/T)$
$O + ClO \rightarrow Cl + O_2$	$7.70(-11) \cdot \exp(-130/T)$
$O + HCl \rightarrow Cl + OH$	$1.14(-11) \cdot \exp(-3370/T)$
$O + HOCl \rightarrow OH + ClO$	$1.00(-11) \cdot \exp(-2200/T)$
$O + CHO \rightarrow CO + OH$	$2.10(-10)$
$O + CH_2O \rightarrow CHO + OH$	$3.20(-11) \cdot \exp(-1550/T)$
$O + CH_3 \rightarrow CH_2O + H$	$1.00(-10)$
$O + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	$3.50(-11) \cdot \exp(-4550/T)$
$O + CH_3Cl \rightarrow CH_3 + ClO$	$2.20(-11) \cdot \exp(-3450/T)$
$O + COS \rightarrow CO + SO$	$1.60(-11) \cdot \exp(-2250/T)$
$O + CS_2 \rightarrow CS + SO$	$2.96(-11) \cdot \exp(-700/T)$
$O + CS_2 \rightarrow COS + S$	$3.70(-12) \cdot \exp(-700/T)$
$O + CS_2 \rightarrow CO + S_2$	$3.70(-12) \cdot \exp(-700/T)$
$O + ClONO_2 \rightarrow ClO + NO_3$	$3.00(-12) \cdot \exp(-800/T)$

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$2.90(-11) \cdot \exp(67/T)$
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$2.00(-11) \cdot \exp(107/T)$
$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$4.80(-11)$
$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	$6.20(-11)$
$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	$9.90(-11)$
$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2.30(-10)$
$O(^1D) + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$5.00(-10)$
$O(^1D) + HCl \rightarrow Cl + OH$	$1.40(-10)$
$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	$1.30(-10)$
$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_2O + H_2$	$1.40(-11)$
$O(^1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow 2ClO$	$1.40(-10)$
$O(^1D) + CFCl_3 \rightarrow 3ClO$	$2.20(-10)$
$O(^1D) + COS \rightarrow CO + SO$	$2.00(-10)$
$O_2 + N \rightarrow NO + O$	$4.40(-12) \cdot \exp(-3220/T)$
$O_2 + H + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.10(-32) \cdot \exp(290/T)$
$O_2 + SO \rightarrow SO_2 + O$	$7.50(-13) \cdot \exp(-3250/T)$
$O_2 + CHO \rightarrow CO + HO_2$	$5.00(-12)$
$O_2 + CH_3 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	$5.00(-13) \cdot \exp(420/T) / (9(18) + M)$
$O_2 + CH_3 \rightarrow OH + CH_2O$	$2.90(-14) \cdot \exp(-940/T)$
$O_2 + CH_3O \rightarrow CH_2O + HO_2$	$5.00(-13) \cdot \exp(-2000/T)$
$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	$2.00(-11) \cdot \exp(-1070/T)$
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.30(-12) \cdot \exp(-1450/T)$
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.20(-13) \cdot \exp(-2450/T)$
$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	$1.40(-10) \cdot \exp(-470/T)$
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.60(-12) \cdot \exp(-940/T)$
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.10(-14) \cdot \exp(-580/T)$
$O_3 + SO \rightarrow SO_2 + O_2$	$2.50(-12) \cdot \exp(-1050/T)$
$O_3 + HS \rightarrow \dots + SO_2$	$1.00(-12) \cdot \exp(-1000/T)$
$O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$	$2.80(-11) \cdot \exp(-257/T)$
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$3.40(-11)$
$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$2.10(-11) \cdot \exp(-800/T)$
$N + OH \rightarrow NO + H$	$5.30(-11)$
$NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$	$2.00(-11)$
$NO + OH + M \rightarrow HNO_2 + M$	$2.00(-12) \cdot \exp(800/T) / 4.5(19) + M$
$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$4.30(-12) \cdot \exp(200/T)$
$NO + HO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$	$5.60(-33)$

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
$\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$	$7.80(-12) \cdot \exp(250/T)$
$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$7.00(-12)$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$8.00(-11) \cdot \exp(-600/T) / (5(18)+\text{M})$
$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$4.80(-10) \cdot \exp(-400/T)$
$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$8.00(-12) \cdot \exp(300/T) / (7.5(18)+\text{M})$
$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$3.00(-15)$
$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$1.13(-13) \cdot \exp(1220/T) / (3.1(19)+\text{M})$
$\text{NO}_2 + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$	$6.90(-13) \cdot \exp(925/T) / (4.3(20)+\text{M})$
$\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	$6.60(-15)$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$5.00(-6) \cdot \exp(-10300/T)$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	$1.00(-20)$
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.30(-12) \cdot \exp(-800/T)$
$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$8.30(-33)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$4.20(-11) \cdot \exp(-350/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$8.30(-11) \cdot \exp(-500/T)$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.00(-11) \cdot \exp(-500/T)$
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1.33(-11) \cdot \exp(250/T) / (1.2(20)+\text{M})$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.00(-11)$
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.20(-11) \cdot \exp(-2200/T)$
1) $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.50(-12) \cdot \exp(-126/T)$
$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.60(-12)$
2) $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$1.50(-14) \cdot \exp(649/T)$
$\text{OH} + \text{SO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_3 + \text{M}$	$1.71(-14) \cdot \exp(1100/T) / (1.9(18)+\text{M})$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HS}$	$5.00(-12)$
$\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$2.80(-12) \cdot \exp(-425/T)$
$\text{OH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	$3.00(-12) \cdot \exp(-800/T)$
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.40(-13)$
$\text{OH} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{M}$	$7.00(-33)$
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CHO}$	$1.00(-11)$
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$2.36(-12) \cdot \exp(-1710/T)$
$\text{OH} + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$	$1.00(-12) \cdot \exp(-3650/T)$
$\text{OH} + \text{CFCl}_3 \rightarrow 3\text{Cl}$	$1.00(-12) \cdot \exp(-3650/T)$
$\text{OH} + \text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{Cl} + 2\text{HCl}$	$1.00(-15) \cdot (\text{nettoreaktion})$
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow ? + \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$2.20(-12) \cdot \exp(-1140/T)$
$\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \dots \rightarrow \text{SO}_2$	$6.1(-12) \cdot \exp(134/T)$
$\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \dots \rightarrow \text{SO}_4$	$6.1(-12) \cdot \exp(134/T)$

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante
$\text{OH} + \text{CS}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{HS}$	$1.85(-14)$
$\text{OH} + \text{COS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HS}$	$5.80(-14)$
$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$6.00(-12) \cdot \exp(-750/T)$
$\text{OH} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{HNO}_3$	$1.20(-12) \cdot \exp(-333/T)$
3) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$3.80(-14) \cdot \exp(1250/T)$
$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{SO}_3$	$9.00(-16)$
$\text{HO}_2 + \text{HS} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}$	$5.00(-12)$
$\text{HO}_2 + \text{HS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$	$3.00(-11)$
$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$4.50(-11)$
$\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$4.50(-12)$
$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO}$	$1.70(-11) \cdot \exp(-100/T)$
$\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$3.50(-11) \cdot \exp(-2290/T)$
$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$9.00(-13)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HO}_2$	$5.00(-13)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$	$1.70(-12) \cdot \exp(-384/T)$
$\text{HNO}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}_3$	$1.00(-11) \cdot \exp(-2170/T)$
$\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{O}$	$5.30(-15)$
$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$	$6.00(-34) \cdot \exp(900/T)$
$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{CHO}$	$9.20(-11) \cdot \exp(-68/T)$
$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$9.90(-12) \cdot \exp(-1360/T)$
$\text{Cl} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.00(-12) \cdot \exp(-300/T)$
$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$5.00(-13) \cdot \exp(-1240/T)$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1.60(-13)$
$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.00(16) \cdot \exp(-11900/T)$

1) L.E. Keyser, 1980

2) P.H. Wine et al., 1980

3) R.A. Cox and J.P. Burrows, 1979

Photolytische Reaktion		Zitat
O_2	$+ h\nu \rightarrow O + O$	M. Ackerman, 1971
O_3	$+ h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	M. Ackerman, 1971
O_3	$+ h\nu \rightarrow O_2 + O$	M. Ackerman, 1971
NO_2	$+ h\nu \rightarrow NO + O$	H.S. Johnston u. R. Graham, 1974
NO_3	$+ h\nu \rightarrow NO + O_2$	NASA 1979
NO_3	$+ h\nu \rightarrow NO_2 + O$	NASA 1979
N_2O	$+ h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$	H.S. Johnston u. G.S. Selwyn, 1975
N_2O_5	$+ h\nu \rightarrow 2NO_2 + O$	H.S. Johnston u. R. Graham, 1974
NH_3	$+ h\nu \rightarrow NH_2 + H$	B.A. Thompson et al., 1963
HO_2	$+ h\nu \rightarrow OH + O$	C.J. Hochanadel et al., 1972
H_2O	$+ h\nu \rightarrow OH + H$	B.A. Thompson et al., 1963
H_2O_2	$+ h\nu \rightarrow 2OH$	L.T. Molina et al., 1977
HNO_2	$+ h\nu \rightarrow NO + OH$	R.A. Cox u. R.G. Derwent, 1976
HNO_3	$+ h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	H.S. Johnston u. R. Graham, 1974
SO_2	$+ h\nu \rightarrow SO + O$	B.A. Thompson et al., 1963
ClO	$+ h\nu \rightarrow O + Cl$	Rigaud et al., 1977
HCl	$+ h\nu \rightarrow H + Cl$	E.C.J. Inn, 1975
$HOCl$	$+ h\nu \rightarrow OH + Cl$	H.D. Knauth et al., 1978
Cl_2	$+ h\nu \rightarrow Cl + Cl$	D.J. Seery u. D. Britton, 1964
CO_2	$+ h\nu \rightarrow CO + O$	D.E. Shemansky, 1972
CH_2O	$+ h\nu \rightarrow CO + H_2$	Bass et al., 1979
CH_2O	$+ h\nu \rightarrow CHO + H$	Bass et al., 1979
CF_2Cl_2	$+ h\nu \rightarrow 2Cl + \dots$	C. Hubrich et al., 1977
$CFCl_3$	$+ h\nu \rightarrow 3Cl + \dots$	C. Hubrich et al., 1977
CCl_4	$+ h\nu \rightarrow 4Cl + \dots$	F.S. Rowland u. M.J. Molina, 1975
CH_3Cl	$+ h\nu \rightarrow CH_3 + Cl$	C. Hubrich et al., 1977
COS	$+ h\nu \rightarrow \dots$	NASA 1979
HNO_4	$+ h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$	NASA 1979
$ClONO_2$	$+ h\nu \rightarrow ClO + NO_2$	F.S. Rowland et al., 1976

Tab. 25: In den Modellrechnungen benutzte photolytische Prozesse

Auf der Grundlage der eingehenden Untersuchungen der Zyklen von Schwefel- und Stickstoffkomponenten, die zu einer Aufschlüsselung in natürliche und anthropogene globale Produktionsraten und deren zeitliche Trends führen, lassen sich atmosphärische Bedingungen und ihre Modifizierung durch Luftverunreinigungen im oben zitierten 1-D Modell bestimmen. Dazu wurden neben den bereits angeführten photochemischen und heterogenen Quell- und Senkmechanismen atmosphärischer Gase als weitere natürliche atmosphärische Produktions- bzw. Destruktionsmechanismen sowohl die NO_x -Produktion durch Blitze als auch die SO_2 -Emission aus Vulkanen und die Sedimentation der Nitrat-, Ammoniak- und Sulfatanteile im Aerosol in das Modell eingebracht. Alle diese Parameter werden mit ihrer charakteristischen Höhenverteilung eingegeben. Alle übrigen in den vorherigen Kapiteln aufgelisteten Produktions- und Destruktionsmechanismen wirken am Boden und wurden als Randbedingungen berücksichtigt.

Für die hauptsächlich durch natürliche Prozesse kontrollierten, langlebigen Spurengase wie CH_4 , N_2O und H_2 wurden konstante Emissionen bzw. Konzentrationen wie sie heute vorgefunden werden auch für die Zukunft angenommen. Experimentelle Befunde zeigen, daß für diese Spurengase auch langfristig keine oder nur geringfügige Variationen zu erwarten sind (Ehhalt, 1979; Schmidt et al., 1979; Volz et al., 1981). Auch die Emission von CO wurde zeitlich konstant gehalten, obwohl bei diesem ein der Energieproduktion proportionaler Anstieg der Emission möglich ist. Damit wurde implizit angenommen, daß eine zukünftige Kontrolle der CO-Emission erfolgreich sein wird.

D.1. Globale Modellvorhersagen

Modelle können in zweifacher Hinsicht zum Verständnis der Atmosphäre beitragen; zum einen werden die wesentlichen Ursachen für jetzige Verhältnisse deutlich, zum anderen lassen sich zukünftige Änderungen vorhersagen. Von beiden Möglichkeiten werden wir Gebrauch machen. Bei der Interpretation der Daten darf jedoch nicht der Fehler gemacht werden, sie mit Gegebenheiten einzelner begrenzter Situationen in verunreinigten oder Reinluft-Gebieten

zu vergleichen, sondern es muß beachtet werden, daß unsere Modell-aussagen auf Mittelungen beruhen und daher mittlere globale Ver-hältnisse charakterisieren. Insbesondere werden deshalb auch abso-lute Spurenstoffkonzentrationen nicht unmittelbar mit gemessenen Werten vergleichbar sein. Jedoch werden die kausalen Zusammenhänge deutlich und relative Änderungen vernünftig erfaßt, so daß die Auswirkungen der anthropogenen Spurenstoffemission realistisch wiedergegeben werden.

D.2. Reaktionen von Schwefelkomponenten in der Atmosphäre

Eine Übersicht über die Reaktionswege, die atmosphärische Schwe-felkomponenten durchlaufen können, gibt Abbildung 1. Die einzige photochemisch bedeutsame Kopplung an andere Spurenstoffzyklen erfolgt über die Gasphasenreaktionen mit OH. Die Reaktion mit OH bildet neben dem Ausregnen den Hauptzerstörungsmechanismus für SO_2 in der Troposphäre (Gravenhorst et al., 1978). Zum OH-Haushalt selber trägt sie aber weniger als 5 % bei. Das bedeutet, daß eine Erhöhung der Schwefelemission in die Atmosphäre die OH-Konzentration nicht wesentlich ändert und somit auch die Lebens-zeit des Schwefeldioxid in Bezug auf die OH-Reaktion unverändert bleibt. Die Gasphasenreaktionen, die SO_2 in Schwefelsäuremoleküle umwandeln, werden demnach nicht durch eine Rückkoppelung gebremst. Eine Erhöhung der Schwefeldioxidkonzentration wird daher zu einer größeren Schwefelsäuremenge in der Atmosphäre führen.

Die gasförmigen Schwefelsäuremoleküle lagern sich mit Wasser-molekülen zu Aggregaten zusammen, die Ausgangsbasis für die Teil-chenbildung im Keimbildungsbereich sind. Abbildung 4 zeigt, daß eine Verdreifachung der anthropogenen SO_2 -Quellstärke im Jahre 2020 gemäß der in Tabelle 22 und 23 zusammengefaßten Trendstudien bei festgehaltenem OH-Pegel von 1972 (in Übereinstimmung mit 2-D Rechnungen nach Rodhe und Isaksen (1979)) in 5 km Höhe zu einem Anstieg der SO_2 -Konzentration von 20 % führt. Am Boden beträgt dabei die Konzentrationszunahme von Schwefeldioxid 100 %. Simultan erfolgt eine Anreicherung von H_2SO_4 im Aerosol um 120 % in der unteren und 60 % in der oberen Troposphäre.

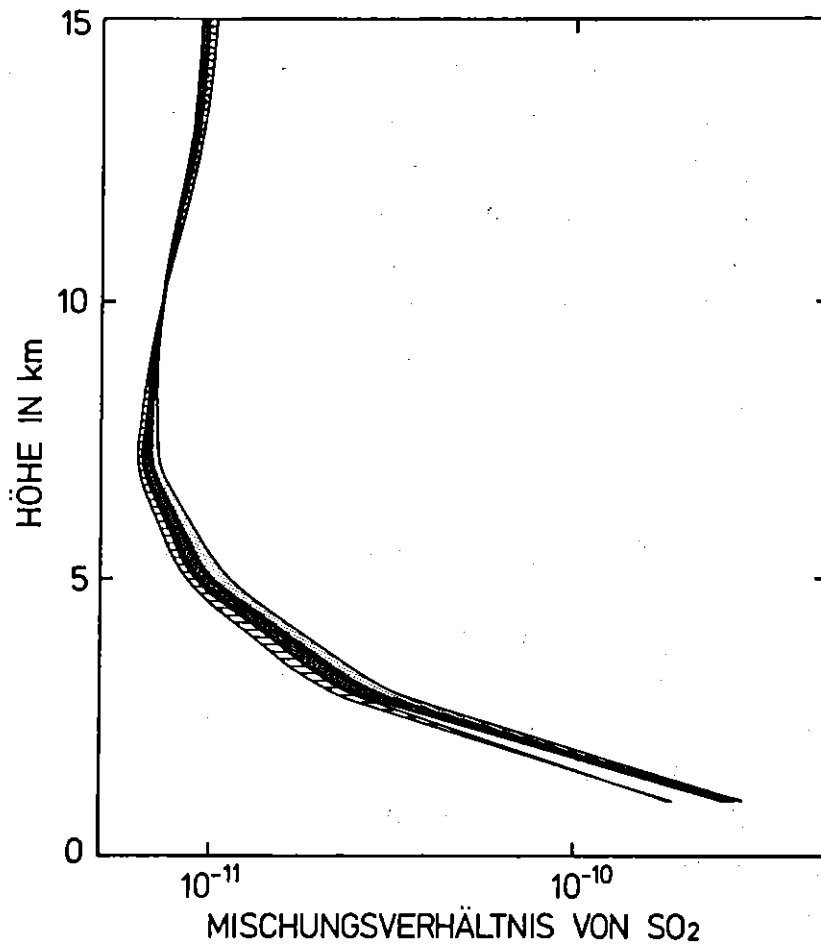




Abb. 4: Vertikale Verteilung von SO_2 , berechnet für die NO_x - und SO_2 -Quellstärke 1972  bzw. 2020 

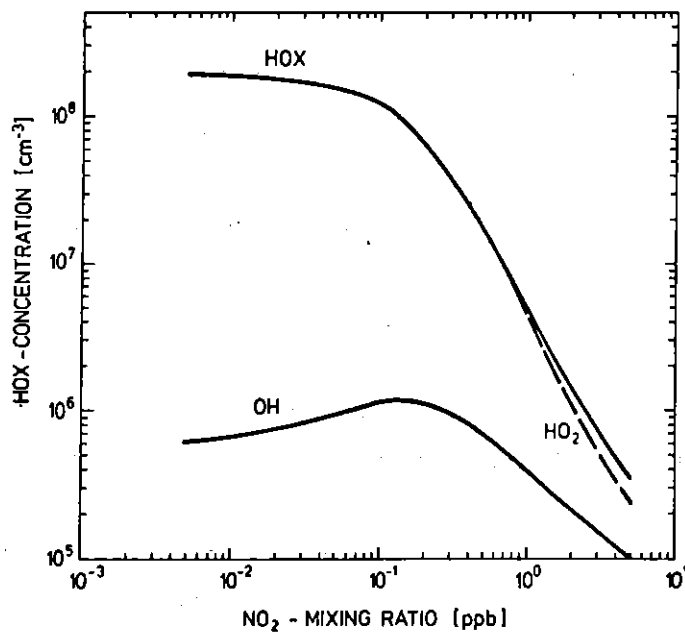


Abb. 5: Abhängigkeit der berechneten OH- und HO_x -Konzentration von dem vorgegebenen NO_x -Mischungsverhältnis (Ehhalt, 1979).

Wird zusätzlich ein gleichzeitiger NO_x -Anstieg angenommen, so muß sich die dadurch geänderte OH-Konzentration auf das SO_2 auswirken. Bei der hier abgeschätzten Zunahme der globalen NO_x -Konzentration wird die OH-Konzentration zunehmen (vergl. Abb. 5). Damit wird die SO_2 -Zunahme reduziert und bereits in 3 km Höhe kann man nicht mehr von einem signifikanten anthropogenen Effekt auf die SO_2 -Vertikalverteilung sprechen. In der oberen Troposphäre kommt es sogar zu einer effektiven SO_2 -Abnahme, wie der Abbildung 4 zu entnehmen ist. Die schraffierten Unsicherheitsbereiche in Abbildung 4 folgen aus einer konservativen Abschätzung, die minimale SO_2 -Emission mit maximaler NO_x -Emission und umgekehrt gemäß Tab. 22, 23 koppelt. Wegen dieser Verringerung des Schwefelreservoirs im SO_2 auf Grund der angewachsenen OH-Konzentration muß der Schwefel in H_2SO_4 überführt worden sein. Man berechnet eine zusätzliche Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von 25 %. Die Konzentration von COS, das durch OH-Radikale in SO_2 überführt wird, sinkt durch den OH-Konzentrationsanstieg um 18 %.

Neben dieser rein photochemischen Kopplung des Schwefel- und Stickstoffkreislaufs bleiben Wechselwirkungsmechanismen wie etwa die Änderung des pH-Wertes von Wolkenwasser durch Inkorporation von mehr H_2SO_4 , HNO_3 oder NH_3 und den aus ihnen gebildeten Aerosolkomponenten in Wolken- und Regenwasser unberücksichtigt. In der vorliegenden Rechnung wurde der pH-Wert von Niederschlags- und Wolkenwasser als fixierter Modellparameter behandelt, der entsprechend plausiblen Annahmen gewählt wird. Regional führt jedoch die durch anthropogene Emission von SO_2 und NO_x vermehrte Produktion von saurem Sulfat- und Nitrataerosol bereits heute zu einer meßbaren Erhöhung der H-Ionen-Konzentration im Niederschlag.

D.3. Der NO_x -Kreislauf

Das komplexe chemische Verhalten von NO_x -Komponenten in der Atmosphäre (Abb. 6) ist im Detail noch ungeklärt. NO_x wird zum einen am Boden emittiert, zum anderen wird es in der Stratosphäre durch die Reaktion ($\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$) gebildet. Außerdem wird NO_x durch Blitze und - anthropogen - bei der Luftfahrt ge-

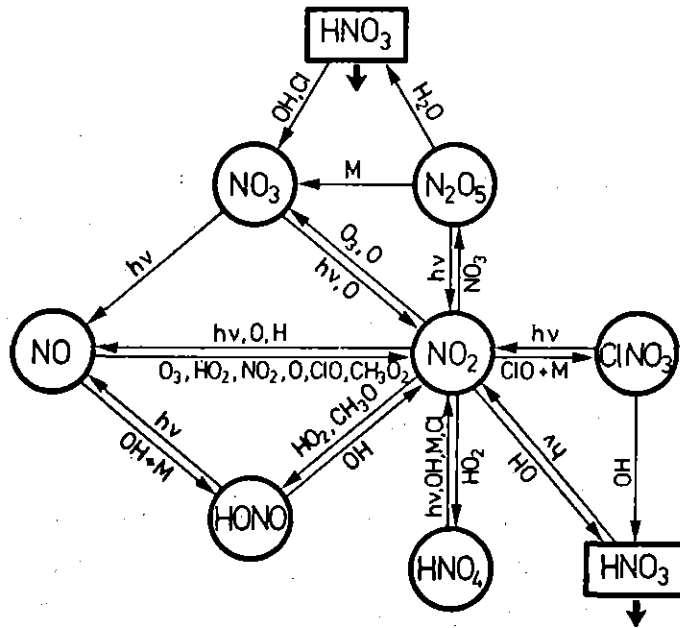


Abb. 6: Reaktionsschema des NO_x.

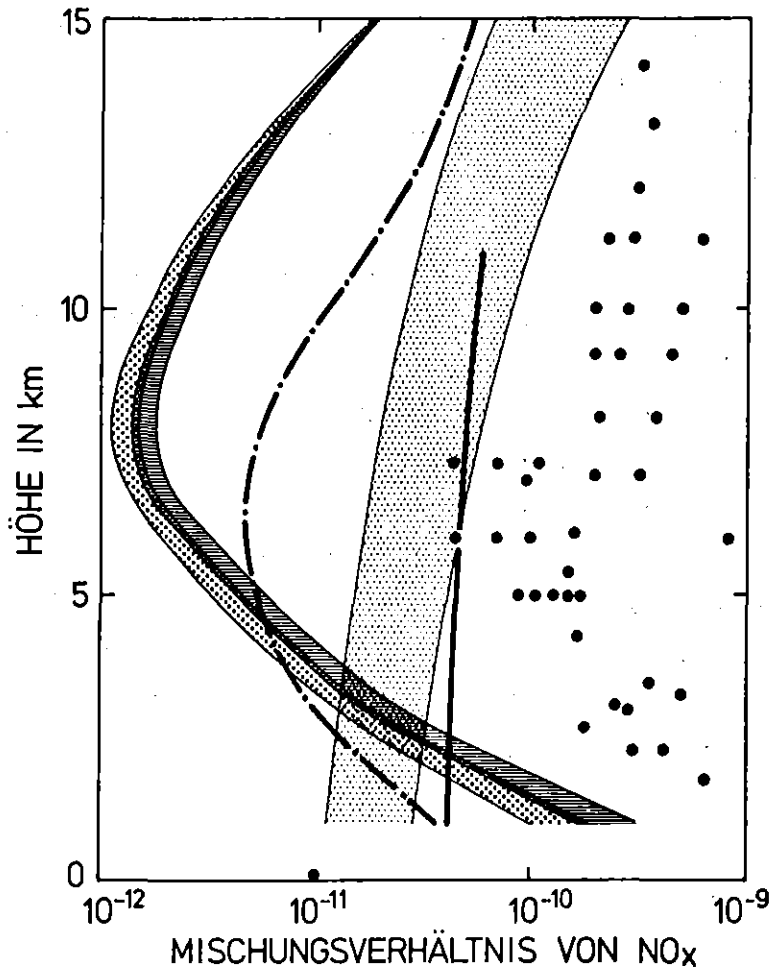


Abb. 7: Vertikale Verteilung der Summe von NO und NO₂ für die NO_x-Quellstärke 1972 bzw. 2020 im Vergleich zu 1-D Berechnungen von J. Chang (1980) und 2-D Berechnungen von D. Kley et al., 1980 und J. Logan et al., 1980 Die Meßdaten wurden in mittlerer geographischer Breite gewonnen (D. Kley et al., 1980).

bildet. In der Troposphäre wird es über den Reaktionspfad mit OH zum stabilen HNO_3 oxidiert, das heterogen aus der Atmosphäre entfernt wird. Bei steigender Injektion von NO_x in die Troposphäre wird durch das Anwachsen von HNO_3 die H-Ionen-Konzentration im Wolken- und Niederschlagswasser erhöht.

Daß es noch ungelöste Probleme im Verständnis des NO_x -Kreislaufs gibt, macht der starke Unterschied zwischen berechneten und gemessenen NO_x -Verteilungen in der mittleren und oberen Troposphäre deutlich. Abbildung 7 zeigt diesen Sachverhalt auf. Zwar kommen Berechnungen, die durch geeignete Skalierung versuchen, die Charakteristik von dreidimensionalen (Kley et al., 1980) bzw. zweidimensionalen (Logan et al., 1980) Bewegungsfeldern mit der komplexen eindimensional behandelten NO_x -Chemie zu koppeln, den Meßwerten näher als globale eindimensionale Verteilungen, jedoch wird dabei der Gradient der vertikalen NO_x -Verteilung in den höherdimensionalen Modellen teilweise sogar schlechter wiedergegeben.

Die Diskrepanzen zwischen den Modellen werden durch unterschiedliche Behandlung des Transports verursacht bzw. dadurch, daß die Injektion von NO_x durch den Flugverkehr in die obere Troposphäre in unserem Modell sowie dem von Chang nicht berücksichtigt ist.

Zu den Unterschieden gegenüber den Meßwerten können neben einer unvollständigen Behandlung der Chemie noch folgende Punkte beitragen:

- a) Die Anzahl und geographische Verteilung der Meßdaten ist nicht als repräsentativ, d.h. mit Modellberechnungen vergleichbar, zu werten.
- b) Die bisher angewandten Meßverfahren neigen eher zu einer Überschätzung des NO_x -Mischungsverhältnisses.
- c) Die modellmäßigen Randwerte an der Erdoberfläche in 1-D Modellen gehen von einem globalen Mittel aus, das einen Kompromiß zwischen Reinluft und anthropogen beeinflusster Luft darstellt, was sich

klar im Verlauf der Profile widerspiegelt. Das auftretende Minimum in 7 km Höhe läßt sich entsprechend der Datenanalyse von Kley et al. (1980) als obere Grenze für die anthropogene Beeinflussung durch den Boden interpretieren.

Es scheint, daß unser Modell die dominierende Rolle der stratosphärischen NO_x -Quelle (Kley et al., 1980) in der oberen Troposphäre eher unterschätzt. Nach unseren Berechnungen wird die NO_x -Konzentration in der oberen Troposphäre bei einer Zunahme der anthropogenen NO_x -Emission am Boden (Tab. 22) merklich ansteigen. Eine Erhöhung der anthropogenen Emissionen um 150 % zwischen 1972 und 2020 führt in 10 km zu einer Konzentrationszunahme von 21 % und an der Tropopause von 5 %.

Jedoch schließen unsere Rechnungen in Übereinstimmung mit anderen Autoren eine Beeinflussung der Stratosphäre durch anthropogene Emission von NO_x am Boden aus. Eine Erklärung für die im Vergleich zu Meßwerten geringeren vorhergesagten NO_x -Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre liegt möglicherweise darin, daß in diesem Höhenbereich eine anthropogene NO_x -Emission durch den Unterschall-Flugverkehr von uns im Modell nicht vorgesehen war. Nach einer neueren Arbeit von Liu et al. (1980) wird der Anteil dieser NO_x -Quelle in der oberen Troposphäre der Nordhemisphäre zu 40 % bestimmt. Neben dem unmittelbaren Einfluß, den die bis zum Jahre 2020 extrapolierte Zunahme der anthropogenen Emission von NO_x auf die Stickoxid-Konzentrationen ausübt, führt die ansteigende NO_x -Produktion im Jahre 2020 dazu, daß

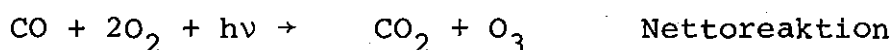
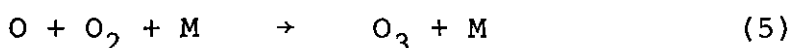
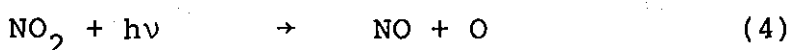
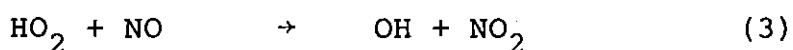
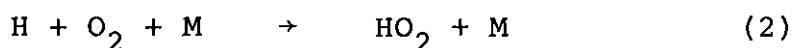
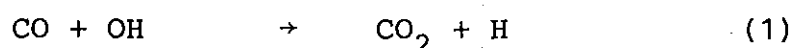
a) wegen der erhöhten Photolyse von NO_2 mehr troposphärisches O_3 gebildet wird

und

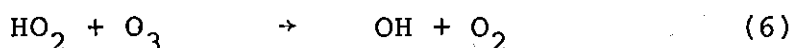
b) die OH-Konzentration zunimmt und dadurch mehr CO und CH_4 oxidiert wird (Fishman und Crutzen, 1978; Liu, 1977; Hameed et al., 1979) (vgl. Abb. 5 und 8).

D.3.1. Beeinflussung der Sauerstoffkomponenten durch Zunahme der anthropogenen NO_x-Quellstärke von 1972 bis zum Jahre 2020

Untersuchungen jüngerer Zeit haben gezeigt, daß die Menge des in der Troposphäre vorhandenen Ozons nicht wie bisher angenommen ausschließlich stratosphärischen Ursprungs ist (C. Junge, 1962; C. Junge und Czeplak, 1968; Singh et al., 1978; Hussain et al., 1979), sondern zu einem nicht unbedeutenden Teil unmittelbar über den Reaktionszyklus



in der Troposphäre gebildet wird, sofern ein ausreichend großes Reservoir an NO_x existiert (Chameides und Walker, 1973; Liu, 1977; Liu et al., 1980). Bei niedriger NO_x-Konzentration kommt es jedoch zu einer Nettodestruktion von O₃, da dann die Reaktion



in größerem Maße Ozon zerstört als durch Reaktionen (3) bis (5) gebildet wird. Die Quellstärke des troposphärisch gebildeten O₃ kann je nach NO_x-Konzentration ein Vielfaches (bis Faktor 3) des Ozonflusses aus der Stratosphäre in die Troposphäre betragen (Liu, 1980). Von diesem troposphärischen Ozon entstehen 80 % oberhalb von 5 km. Außer dem Transport von Ozon selber, führt auch der Transport von stratosphärischem NO_x in die obere Troposphäre dort zu einer Erhöhung der O₃-Konzentration (Levy et al., 1980). Die Ozonkonzentration in der oberen Troposphäre setzt sich daher aus 4 Anteilen zusammen (vgl. Abb. 9):

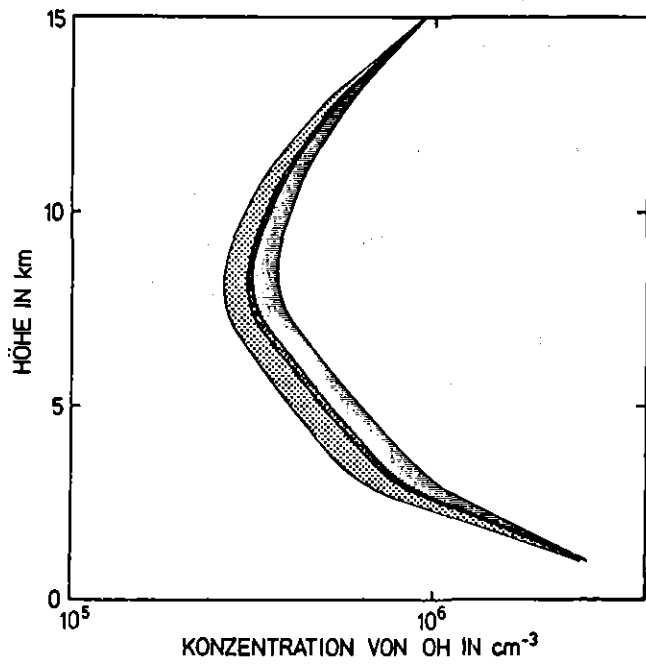


Abb. 8: Vertikale Verteilung von OH berechnet für die
OH berechnet für die
NO_x-Quellstärke 1972
NO_x-Quellstärke 2020

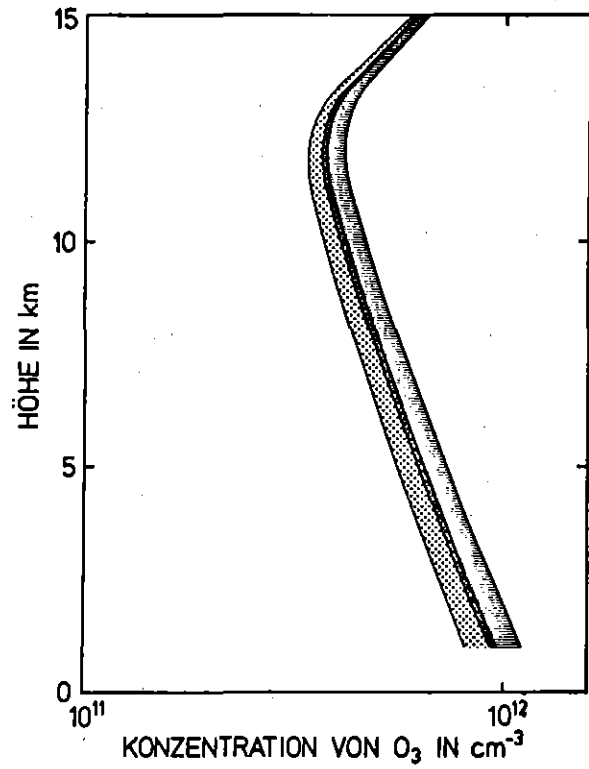


Abb. 10: Vertikale Verteilung von O₃ berechnet für die
NO_x-Quellstärke 1972 bzw. 2020

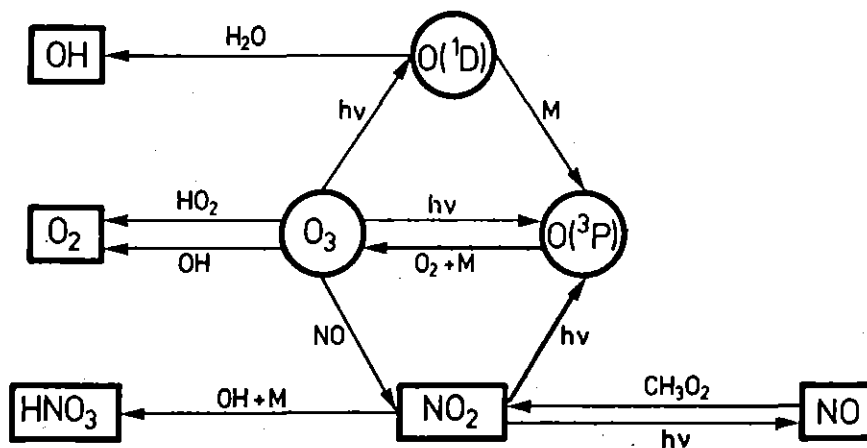


Abb. 9: Reaktionsschema der Sauerstoff-Komponenten

- i) dem Ozon stratosphärischen Ursprungs, das durch turbulente Diffusion in die Troposphäre gelangt,
- ii) dem Ozon troposphärischen Ursprungs, das aus stratosphärischem NO_x gebildet wird,
- iii) dem Ozon troposphärischen Ursprungs, das aus beim Unterschallflugverkehr emittiertem NO_x photochemisch produziert wird,
- iv) das Ozon troposphärischen Ursprungs, das durch am Boden emittiertes NO_x entsteht.

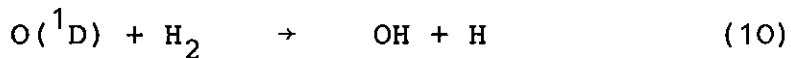
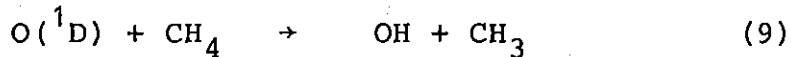
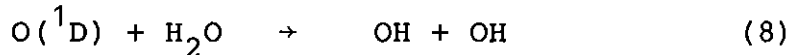
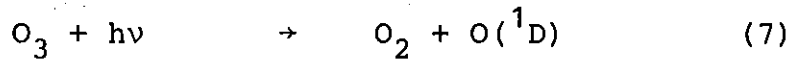
Fügt man die für 2020 vorhergesagte anthropogene Quellstärke für NO_x am Erdboden in unser Modell ein, so bestätigen die Ergebnisse obige Betrachtungen. Da der Einfluß des am Boden injizierten NO_x mit der Höhe abnimmt, wird auch die O_3 -Zunahme mit der Höhe geringer (Abb. 10). Die Säulendichte des troposphärischen Ozons nimmt in diesem Zeitraum um 14 % zu, während die gesamte Säulendichte (Troposphäre + Stratosphäre) nur um 2 % ansteigt. In der Stratosphäre allein tritt nur eine Zunahme von 0.8 % auf.

Die von uns unberücksichtigt gebliebene NO_x -Emission von Unterschallflugzeugen in die obere Troposphäre kann heute schon nach Liu et al. (1980) zwischen 15 % und 30 % des troposphärischen Ozons in der Nordhemisphäre verursachen. Es erscheint wesentlich, diesen anthropogenen Effekt einzuschließen, da die Ozonproduktion in der oberen Troposphäre durch NO_x mitbestimmt wird (Liu et al., 1980). Der in der Stratosphäre vorhergesagten Verminderung der Ozonsäulendichte durch Emission von Chlorfluormethanen wird daher möglicherweise ein Ozonanstieg in der oberen Troposphäre auf Grund von anthropogen erzeugten Stickoxiden überlagert.

Neben klimatischen Effekten hat die troposphärische Ozonzunahme Auswirkungen auf die photochemischen Lebenszeiten anderer Gase. Indirekten Einfluß nimmt die Ozonänderung über das OH-Radikal, dessen Bildung maßgeblich von der Ozonkonzentration abhängt.

D.3.2. Beeinflussung der OH-Konzentration durch die Zunahme der anthropogenen Quellstärke von NO_x von 1972 bis 2020

Die im vorangehenden Abschnitt diskutierte Zunahme von O₃ im Zeitraum 1972 - 2020 hat unmittelbar zur Folge (Abb. 8, 9, 11), daß über den Reaktionsmechanismus

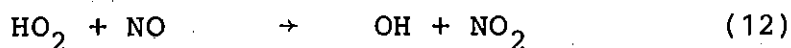
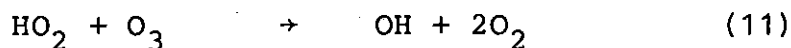


entsprechend mehr OH-Radikale gebildet werden (Abb. 8).

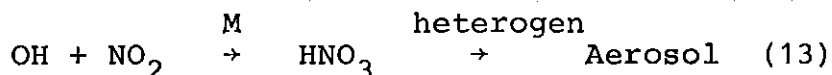
Über die Reaktionen



wird zwar mehr OH in HO₂ übergeführt, aber das photochemische Gleichgewicht verschiebt sich über die Reaktionen



zugunsten von OH und hängt damit vom NO_x-Pegel ab. Aus dem Reaktionsschema (Abb. 11) läßt sich ablesen, daß die Umkehrung dieses Effekts ab einer bestimmten Stärke der NO_x-Quelle durch den wachsenden Einfluß der Abbaumechanismen, wie z.B.



möglich ist. Nach Hameed et al. (1979) liegt das kritische NO₂-Mischungsverhältnis zwischen 0.1×10^{-9} und 0.23×10^{-9} (vgl. Abb. 5).

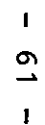


Abb. 11: Reaktionsschema für den troposphärischen Zyklus der HO_x-Radikale.

Wie bereits zu Anfang erwähnt, greift OH in viele Spurenstoffzyklen steuernd ein, so daß Änderungen in OH unweigerlich Änderungen in den Konzentrationen und photochemischen Lebenszeiten vieler Substanzen zur Folge haben. Bereits diskutiert wurde die Kontrollfunktion von OH im Schwefelzyklus. Im folgenden wird die Rolle von OH im Kohlenstoffkreislauf insbesondere hinsichtlich der Abhängigkeit des Gleichgewichts $\text{CO} - \text{CH}_4$ näher analysiert.

D.3.3. Beeinflussung des Kohlenstoffkreislaufs durch die Zunahme der anthropogenen NO_x -Quellstärke von 1972 bis zum Jahre 2020

Entgegen einem früher angenommenen Anstieg des anthropogen produzierten CO, von dem auch W.L. Chameides et al. (1977) in ihrer Arbeit ausgingen, nimmt man heute an, daß der anthropogene Anteil an CO nahezu keinen zeitlichen Trend aufweist, sondern eher rückläufig ist, so daß etwaige Änderungen im CO- und CH_4 -Mischungsverhältnis ausschließlich auf ein Anwachsen der anthropogenen NO_x -Emission zurückzuführen sind. Durch den oben diskutierten OH-Zuwachs werden CO bzw. CH_4 verstärkt oxidiert. Der Anteil von OH an der Oxidation von CO beträgt 90 % und an der von CH_4 70 %. Die Zunahme von OH bis zum Jahre 2020 bewirkt eine Abnahme des CO-Mischungsverhältnisses um ca. 15 % in der Troposphäre. Für CH_4 ergibt sich ein um 17 % verringertes Mischungsverhältnis.

Die Analyse der Quellstärke zeigt, daß die globale Änderung von NO_x von 1972 bis zum Jahre 2020 noch in den von Hameed et al. (1979) bestimmten Bereich fallen, für den eine Erhöhung von NO_x auch eine Erhöhung von OH zur Folge haben sollte.

Ein Teil des in der Troposphäre angetroffenen NO_x stammt aus der Zerstörung von N_2O in der Stratosphäre. Dieses N_2O wird bei biologischen Umsetzungen im Boden produziert. Wird nun durch Einsatz von künstlichem Dünger die Freisetzung von N_2O vom Boden

erhöht, so könnte auch dadurch eine Zunahme der NO_x -Konzentration in der oberen Troposphäre bewirkt werden. Eine zusätzliche N_2O -Emission bei der künstlichen Düngung wird jedoch zur Zeit als so gering eingeschätzt, daß eine Berücksichtigung dieses Effektes im Rahmen der schon gegebenen Unsicherheiten nicht sinnvoll erscheint.

E. Zusammenfassung

Die Abschätzungen, die wir für natürliche und anthropogene Quellstärken von Schwefeldioxid und Stickoxiden und deren zeitlichen Trend bis zum Jahre 2020 durchführten, bilden die notwendige Basis für eine qualitative und quantitative Erfassung der zukünftigen bis 2020 zu erwartenden globalen Einflüsse auf unsere Umwelt.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß die wichtigsten biogenen Quellen für die natürliche Schwefelproduktion die $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Emission aus dem Ozean und die Verflüchtigung von reduzierten Schwefelverbindungen von tropischen Böden sind. Sie betragen zusammen jedoch höchstens ein Drittel der gesamten anthropogenen Schwefelquellstärke. Auch der natürliche Beitrag zum Schwefelkreislauf aus der Vulkantätigkeit (etwa vergleichbar mit dem biogenen Anteil) reicht offensichtlich nicht aus, das Überwiegen der anthropogenen Schwefelproduktion aufzuheben.

Eine entsprechende Analyse der NO_x -Produktion führt zu dem Ergebnis, daß die weltweite natürliche Stickoxidemission hauptsächlich bei Gewitterentladungen über den tropischen Kontinenten, bei biogenen Umsetzungen im Boden, durch N_2O -Oxidation in der Stratosphäre und durch NH_3 -Oxidation erfolgt. In der Summe tragen natürliche Prozesse etwa im gleichen Maße wie anthropogene zum NO_x -Haushalt der Atmosphäre bei.

Entfernt werden SO_2 und NO_x aus der Atmosphäre nach chemischer Umwandlung in der Atmosphäre zu H_2SO_4 und HNO_3 vor allem im Niederschlag.

Ihre Zyklen können im Rahmen der zur Zeit möglichen Genauigkeit als balanciert angesehen werden.

Unsere Studien berücksichtigen alle bekannten photochemischen Vorgänge in der Atmosphäre. Sie sind auf Grund ergänzender Erkenntnisse einem ständigen Wandel unterworfen, dessen rasche Erfassung unser Modell gewährleistet. Die Verbindung zur Biosphäre, Hydrosphäre und Geosphäre wird durch die Transferraten zwischen Atmosphäre und angrenzenden Systemen berücksichtigt. Rückkopplungsmechanismen wie Änderung des Strahlungstransportes und damit der Temperaturverteilung und des hydrologischen Zyklus, die ihrerseits wieder die Dynamik der Atmosphäre beeinflussen, zu erfassen, übersteigt heutige Möglichkeiten.

Wolkenformationen, pH-Wert von Niederschlags- und Wolkenwasser, Aerosol- und Wolkeneigenschaften werden aus Meßdaten abgeleitet. Diese Einschränkungen des Modells lassen eine entsprechende Unsicherheit der Prognosen erwarten.

Der Übergang zu mehrdimensionalen Berechnungen erscheint derzeit nicht aussagekräftiger, da zweidimensionale Datenfelder für Spurenstoffkonzentrationen und Transportparameter noch fehlen.

Zusammenfassend führen unsere Studien unter Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung des anthropogenen Anteils an der SO_2 - bzw. NO_x -Quellstärke im Zeitraum 1972 - 2020 zu folgenden Änderungen im photochemischen Gleichgewicht der Atmosphäre:

Die erwartete Verdreifachung der anthropogenen SO_2 -Emission beeinflusst nur den Schwefelkreislauf. Sie führt zu einer Verdoppelung der SO_2 -Konzentration am Boden. Mit zunehmender Höhe wird der Einfluß geringer und macht bereits in der mittleren Troposphäre (~ 5 km) nur noch 20 % aus. Gleichzeitig kommt es zu einer Anreicherung von H_2SO_4 -Aerosol von 120 % am Boden mit analoger Höhencharakteristik.

Bei simultanem Anstieg der anthropogenen NO_x -Emission um 150 % im gleichen Zeitraum führt die zunehmende anthropogene Emission von SO_2 zu keinem Anstieg der SO_2 -Konzentration auf Grund der erhöhten Destruktion von SO_2 durch das OH-Radikal.

Die Änderung der anthropogenen Quellstärke von NO_x am Boden um 150 % bis zum Jahre 2020 führt zu verstärkter Bildung von Ozon in der Troposphäre und damit zu einer Erhöhung der troposphärischen Ozonsäule um 14 %. Eine Erhöhung der NO_x -Immission in der oberen Troposphäre durch erhöhten Flugverkehr würde diesen Wert noch erhöhen. Dieser Effekt ist in dieser Studie nicht berücksichtigt.

Über Oxidationsprozesse greift OH in den Kohlenstoffzyklus ein. Die Zunahme von OH durch anthropogenen Zuwachs der NO_x -Emission bewirkt im CH_4 - bzw. CO-Mischungsverhältnis eine Abnahme von 17 % bzw. 15 %.

Diese Aussagen gelten für die global gemittelte Atmosphäre. Ein eindimensionales Modell läßt keine regionalen Aussagen zu. Dennoch läßt insbesondere die in Abbildung 9 beschriebene Chemie und ihr Einfluß auf die OH-Konzentration (Abb. 11) einige Schlußfolgerungen zu. Abbildung 11 zeigt, daß die OH-Konzentration mit einer Zunahme des NO_2 -Mischungsverhältnisses über 0.2 ppb (in anderen Modellen über 1 ppb) beginnt abzunehmen. Regional werden solche NO_x -Konzentrationen durchaus erreicht. Es muß also mit regionalen Abnahmen der OH-Konzentration gerechnet werden. Eine Konsequenz dieser Abnahme ist, daß die regionalen Emissionen solcher Spurenstoffe, die hauptsächlich mit OH reagieren, sich über größere Distanzen ausbreiten werden.

Literaturverzeichnis

- Ackerman, M., UV-Solar radiation related to mesospheric processes in fiocco: "Mesospheric models and related experiments", 149-159, 1971.
- Adams, D.F., Pack, M.R., Bamesberger, W.L., and Sherrard, A.E., Measurements of biogenic sulfur containing gas emissions from soils and vegetation, 71st Meeting of the A.P.C.S., Houston, Texas, 1978.
- Adams, D.F., Farwell, S.O., Robinson, E., and Pack, M.R., Preliminary measurements of biogenic sulfur containing gas emissions from soils, J.A.P.C.A. 29, 380-383, 1979.
- Adams, D.F., Farwell, S.O., Robinson, E., Pack, M.R., Biogenic sulfur emissions in the SURE region, Final Report Research Project 856-1, EA-1516, Washington State University, Air Pollution Res. Section, Pullman; Washington 99164, 1980.
- Altman, P.L., Dittmer, D.S., Biology data book, 2. ed. Vol. 1., Bethesda, Maryland, 1971.
- Altshuller, A.P., Atmospheric sulphur dioxide and sulphate, distribution of concentration at urban and non urban sites in the United States, Environm. Sci. Techn. 7, 709-712, 1973.
- Aneja, V.P., Overton, J.H., Cupitt, L.T., Durham, J.L., and Wilson, W.E., Carbon disulphide and carbonyl sulphide from biogenic sources and their contributions to the global sulphur cycle, Nature 282, 493-496, 1979.
- Bass, A.M., Glasgow, L.C., Miller, C., Jesson, J.P., Filhin, D.C., Temperature dependent absorption cross sections for CH₂O: the effect of CH₂O on stratospheric chlorine chemistry, p. 467-479 Proc. NATO Adv. Study Inst., Algarve, Portugal, 1979.
- Baumgartner, A., and Reichel, E., The world water balance, R. Oldenbourg Verlag München, Wien, 1975.
- Bauwart, W.L., Bremner, J.M., Evolution of volatile sulfur compounds from soils treated with sulfur containing organic materials, Soil Biol. Biochem. 8, 439-443, 1976b.
- Bauwart, W.L., Bremner, J.M., Volatilization of sulfur from unamended and sulfate-treated soils, Soil Biol. Biochem. 8, 19-22, 1976a.
- Böttger, A., Ehhalt, D.H., Gravenhorst, G., Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1558, 1978.

- Bolin, B., Charlson, R.J., The role of the tropospheric sulphur cycle in the short-wave radiative climate of the earth, *Ambio* 5, 47-54, 1976.
- Bolin, B., Degens, E.T., Duvigheaud, P., and Kempe, S., The global biogeochemical carbon cycle. In: The global carbon cycle (eds. Bolin et al.), SCOPE 13, John Wiley and Sons, 1979.
- Bonsang, B., Nguyen, B.C., and Paugam, J.Y., Sur la formation de gaz sulfurés et de noyaux d'Aitken dans l'atmosphère, le long du littoral, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Ser. D* 283, 1285-1288, 1976.
- Breeding, R.J., Lodge, J.P., Pate, J.B., Background trace gas concentrations in the central United States, *J. Geophys. Res.* 78, 30, 7057-7064, 1973.
- Bremner, J.M., Role of organic matter in volatilization of sulphur and nitrogen from soils, *Soil organic matter studies II*. 229-240 International Atomic Energy Agency, Vienna, 1977.
- Bremner, J.M., and Steele, C.G., Role of microorganisms in the atmospheric sulfur cycle, *Advances in Microbial Ecology*, 2, 1978.
- Bruevich, S.V., Kulik, Y.Z., Chemical interactions between the ocean and the atmosphere (salt exchange), *Oceanology*, 7, 279-293, 1967.
- Buchen, M., Georgii, H.W., Ein Beitrag zum atmosphärischen Schwefelhaushalt über dem Atlantik, "Meteor" *Forsch. Ergeb. B.* 7, 71-77, 1971.
- Bundesministerium des Innern, "Umwelt und Energie", Umweltbrief Nr. 9, 15. Nov. 1974.
- Cadle, R.D., Particles in the Antarctic atmosphere, *J. Atm. Sci.* 25, 1, 100-103, 1968.
- Cadle, R.D., Volcanic emissions of halides and sulfur compounds to the troposphere and stratosphere, *J. Geophys. Res.* 80, 1650-1652, 1975.
- Cadle, R.D., A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents, NCAR, Boulder, Preprint, 1980

- Carbonnelle, J., Faivre-Pierret, R., Sabroux, J.C., Zettwoog, P.,
Le volcanisme actif et les cycles géochimiques du carbone, du
soufre, du chlore et du fluor - Paper presented at First
Meeting of the C.O.S.T. 61a bis Workshop Group 4, Cycles of
pollutant gases in the troposphere, Berlin 6.-7. Mai 1980.
- Carbonnelle, J., Dajlevic, D., Haulet, R., Sabroux, J.C., Zettwoog,
P., Tazieff, H., Gas transfer from earth to atmosphere at the
Mount Etna Crater, Manuskript, 1976.
- Cawse, P.A., A survey of atmospheric trace elements in the U.K.
(1972-1973), AERE-R 7669, 1974.
- Challenger, F., Biological methylation, Advances in Enzymology 12,
429-491, 1951.
- Chameides, W.L., and Walker, J.C.G., A photochemical theory of
tropospheric ozone, J. Geophys. Res. 78, 8751-8760, 1973.
- Connolly, Th. J., Hansen, K., Jaek, W., Beckurts, K.H., World
Nuclear Energy Paths, Intern. Cumulative Group on Nuclear
Energy, The Rockefeller Foundation, The Royal Institute of
International Affairs, New York, London, 1979.
- Conway, E.J., The chemical evolution of the ocean, Proc. Royal
Irish Acad., 48, 161-212, 1942.
- Cox, R.A., and Derwent, R.G., The UV absorption spectrum of gaseous
nitrous acid, J. Photochem. 6, 23-34, 1976.
- Cox, R.A., and Burrows, J.P., Kinetics and mechanism of the
disproportionation of HO_2 in the gas phase, J. Phys. Chem.
83, 20, 2560-2568, 1979.
- Cullis, C.F., Hirschler, M.M., Emission of sulphur: Natural and
man made sources, Atm. Env. 14, 1263-1278, 1980.
- Derwent, R.G., and Eggleton, A.E.J., Ozone depletion estimates
for global halocarbon and fertilizer usage employing one-
dimensional modelling techniques, AERE-R 9112, Harwell, Oxford-
shire, 1978.
- Delmas, R., Contribution a l'etude des forets equatoriales comme
sources naturelles de derives soufres atmospheriques, These,
Toulouse, 1980.

- Delmas, R., Baudet, J., Servant, J., and Baziard, Y., Emissions and concentrations of hydrogen sulfide in the air of the tropical forest of Ivory Coast and of temperate regions in France, J. Geophys. Res. 85, 4468-4474, 1980.
- Dickinson, C.H., Pugh, G.J.F., Biology of plant litter decomposition, Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1974.
- Dinger, J.E., Howell, H.B., Wojciechowski, T.A., On the source and composition of cloud nuclei in a subsidient mass over the North Atlantic, J. Atm. Sci. 27, 791-797, 1970.
- Duce, R., Unni, C.K., Ray, B., Prospero, J.M., Merrill, J., Long range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific, Manuscript, eingereicht bei Science, 1979.
- Ehhalt, D.H., Chlorfluormethane und ihr Einfluß auf die stratosphärische Ozonschicht, Jül-1545, ISSN 0366-0885, 1978.
- Ehhalt, D.H., The chemical coupling of the N-, S-, and C-cycle in the atmosphere, SCOPE, Stockholm 11-15.6.1979.
- EPA, Compilation of air pollutant emission factors, PB 223 996, 1973.
- EPA, Position paper on regulation of atmospheric sulphates, US EPA-450/2-75-007, P.I.-XIX 1-88, 1975.
- EPA, Compilation of air pollutant emission factors, AP-42, Part A, 1977.
- Eriksson, E., The yearly circulation of chloride and sulfur in nature; meteorological, geochemical and pedological implications, Part I, Tellus 11, 375-403, 1959.
- Eriksson, E., The yearly circulation of chloride and sulphur in nature: meteorological, geochemical and pedological implications II, Tellus 12, 63-109, 1960.
- Eriksson, E., The yearly circulation of sulphur in nature, J. Geophys. Res. 68, 4001-4008, 1963.
- FAO, Soil map of the world IV. South America, Unesco - Paris, 1971.
- FAO, Soil map of the world II. North America, Unesco - Paris, 1975.
- FAO, Soil map of the world IX. Southeast Asia, Unesco - Paris, 1979.

- Fisher, W.H., Lodge, J.P., Pate, J.B., Cadle, R.D., Antarctic atmospheric chemistry: preliminary exploration, *Science* 164, 66-67, 1969.
- Fishman, J., and Crutzen, P.J., The distribution of the hydroxyl radical in the troposphere, *Dep. Atm. Sci., Colorado State University, Fort Collins, Colorado, Atmos. Sci. Pap. No. 284*, 1978.
- Flyger, H., Heidam, N.Z., Hansen, K., The background level of the summer tropospheric aerosol, sulphur dioxide and ozone over Greenland and the North Atlantic Ocean, *J. Aerosol Sci.* 7, 2, 103-140, 1976.
- Friend, J.P., The global sulfur cycle. In: *Chemistry of the lower atmosphere* (ed. Rasool), Plenum Press, New York, 1973.
- Garland, J.A., Dry deposition of SO₂ and other gases, *Proc. Atmosphere - Surface Exchange of Particulate and Gaseous Pollutants*, 1974 - Symp. Richland Wash. CONF-740921, 212-227, 1976.
- Garland, J.A., Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere, *Atm. Environm.* 12, 1-3, 349-362, 1978.
- Georgii, H.W., Gravenhorst, G., Untersuchungen zur Konstitution des Aerosols über dem Atlantischen Ozean, *Met. Rundschau* 25, 180-181, 1972.
- Giggenbach, W.F., Le Guern, F., The chemistry of magmatic gases from Erta'Ale, Ethiopia, *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 40, 25-30, 1976.
- Gillette, D.A., Blifford, I.H., Composition of tropospheric aerosols as a function of altitude, *J. Atm. Sci.* 28, 7, 1199-1210, 1971.
- Gordon, C.M., Jones, E.C., Larson, R.E., The vertical distribution of particulate Na and Cl in a marine atmosphere, *J. Geophys. Res.* 82, 6, 988-990, 1977.
- Graedel, T.E., Reduced sulfur emission from the open oceans, *Geophys. Res. Lett.* 6, 329-331, 1979.
- Granat, L., Rodhe, H., and Hallberg, R.O., The global sulfur cycle. In: *Nitrogen, Phosphorus and Sulfur Global Cycles*, SCOPE report (eds. Svensson and Söderlund), 1975.

- Granat, L., A global sulphur budget, SCOPE No. 7, Ecol. Bull. Stockholm, 22, 102-122, 1976.
- Gravenhorst, G., Der Sulfatanteil im atmosphärischen Aerosol über dem Nordatlantik, Berichte des Instituts für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt, Nr. 30, 1975a.
- Gravenhorst, G., The sulfate component in aerosol samples over the North Atlantic, "Meteor" Forsch. Ergeb. B. 10, 22-31, 1975b.
- Gravenhorst, G., Maritime sulfate over the North Atlantic, Atm. Environm. 12, 707-713, 1978.
- Griest, W.H., Guerin, M.R., Identification and quantification of polynuclear organic matter (POM) on particulates from a coal-fired power plant, EPRI EA-1092, Research Project 1057-1, DOENrRTS 77-58, 1979.
- Hameed, S., Pinto, J.P., and Stewart, R.W., Sensitivity of the predicted CO-OH-CH₄ perturbation to tropospheric NO_x concentration, J. Geophys. Res. 84, 62, 1979.
- Hansen, M.H., Ingvorsen, K., Jorgensen, B.B., Mechanisms of hydrogen sulfide release from coastal marine sediments to the atmosphere, Limnology and Oceanography 23, 68-76, 1978.
- Hallberg, R.O., A global sulphur cycle based on a pre-industrial steady state of the pedosphere, SCOPE Report No. 7, 93-101, 1976.
- Hampicke, U., Net transfer of carbon between the land biota and the atmosphere, induced by man, in: The global carbon cycle, SCOPE 13, Bolin, Degens, Kempe, Ketner (eds.) J. Wiley and Sons, Chichester, p. 219-236, 1979.
- Harter, R.D., McClean, E.O., The effect of moisture level and incubation time on the chemical equilibria of a toledo clay loam soil, Agron. J. 57, 583-588, 1965.
- Hassel, D., Pauli, E., Dursbeck, F., Abgas-Emissionsverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1977, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Luftreinhaltung, Forschungsbericht 104 05 141, 1980.
- Haulet, R., Zettwoog, P., Sabroux, J.C., Sulphur dioxide discharge from Mount Etna, Nature 262, 715-717, 1977.

- Hidy, G.M., Brock, J.R., An assessment of the global sources of tropospheric aerosols, Proc. 2nd Int. Clean Air Congress, Academic, N.Y. p. 1088, 1971.
- Hitchcock, D.R., Dimethyl sulfide emissions to the global atmosphere, Chemosphere 3, 137-138, 1975.
- Hobbs, P.V., Simultaneous airborne measurements of cloud condensation nuclei and sodium-containing particles over the ocean, Quart. J. R. Met. Sci. 97, 263-271, 1971.
- Hochanadel, C.J., Ghormley, J.A., Ogren, P.Y., Absorption spectrum and reaction kinetics of the HO₂ radical in the gas phase, J. Chem. Phys. 56, 4426-4432, 1972.
- Horvath, L., Meszaros, E., Antal, E., Simon, A., On the sulfate, chloride and sodium concentration in maritime air around the Asian continent, preprint 1980.
- Hubrich, C., Zetsch, C. und Stuhl, F., Absorptionsspektren von halogenierten Methanen im Bereich von 275 bis 160 nm bei Temperaturen von 298 bis 208 K, Berichte Bunsenges. 81, 437-442, 1977.
- Hussain, L., Dutkiewicz, V.A., and Rusheed, A., Origin of tropospheric ozone, paper presented at IUGG XVII. General Assembly, Canberra, Australia, 1979.
- Inn, E.C.J., Absorption coefficient of HCl in the region 1400 to 2200 Å, J. Atm. Sci. 32, 2375-2377, 1975.
- Isaksen, I.S.A., and Stordal, Ozone perturbations by human activities, considered for publication in AMBIO 1980.
- Jaek, W., Meliß, M., Die Umweltbelastung durch die derzeitige und mögliche zukünftige Energieversorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, STE-Bericht 1/77, 1977.
- Jaeschke, W., New methods for the analysis of SO₂ and H₂S in remote areas and their application to the atmosphere, ISSA Proceedings, Dubrovnik, 1978.
- Jaeschke, W., Georgii, H.W., Claude, H., and Malewski, H., Contribution of H₂S to the atmospheric sulfur cycle, Pageoph 116, 465-475, 1978.
- Johnston, H.S., Graham, R., Photochemistry of NO_x and HNO_x compounds, Can. J. Chem. 52, 1415-1423, 1974.

- Johnston, H.S., Selwyn, G.S., New cross sections for the absorption of near ultraviolet radiation by N_2O , Geophys. Res. Lett. 2, 12, 549-551, 1975.
- Jonas, R., Eine Literaturzusammenstellung über gemessene Ablagerungsgeschwindigkeiten von Gasen und Aerosolen auf verschiedenen Flächen, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, ZST-Bericht Nr. 281, 1978.
- Jonas, R., Literaturwerk über experimentell bestimmte Ablagerungsgeschwindigkeiten von Gasen und Aerosolen auf verschiedenen Flächen, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, ZST-Bericht Nr. 0321, 1980.
- Jonas, R., Vogt, K.J., Eine statistische Untersuchung über in Freilandversuchen gemessene Ablagerungsgeschwindigkeiten von Aerosolen auf Vegetation, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, ZST-Bericht Nr. 0328, 1980.
- Junge, Ch., Sulfur in the atmosphere, J. Geophys. Res. 65, 227-237, 1960.
- Junge, C.E., Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere, Tellus 14, 363-377, 1962.
- Junge, Ch., Air chemistry and radioactivity, Academic Press, New York, London, 1963.
- Junge, C.E., and Czeplak, G., Some aspects of the seasonal variation of carbon dioxide and ozone, Tellus 20, 422, 1968.
- Junge, C.E., Processes responsible for the trace content in precipitation, Proc. Grenoble Symposium 1975, Isotopes and Impurities in snow and ice - Symposium IAHS Publ. No. 118. p. 63-77, 1977.
- Karo, H.A., World coastline measurements, Int. Hydrogr. Rev. 33, 131-140, 1956.
- Kellogg, W.W., Cadle, R.D., Allen, E.R., Lazrus, A.L., and Martell, E.A., The sulfur cycle, Science 175, 587-596, 1972.
- Keyser, L.F., Absolute rate constant of the reaction $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$ from 245 to 423 K, J. Phys. Chem, in press, 1980.
- Kley, D., Drummond, J.W., and Liu, S.C., Tropospheric profiles of NO_x , submitted to J. Geophys. Res., 1980.
- Knauth, H.D., Albert, A., Clausen, V., private Mitteilung, 1978.

- Koch, Ch., Experimentelle Untersuchung der trockenen und nassen Ablagerung der atmosphärischen Schwefelverbindungen SO_2 und Sulfat, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt, 1979.
- Lawson, D.R., Winchester, J.W., Sulfur and trace element concentration relationships in aerosols from the South American continent, *Geophys. Res. Lett.* 5, 3, 195-198, 1978.
- Levy, H., II., Mahlman, J.D., Moxim, W.J., Stratospheric NO_x , a major source of reaction nitrogen in the unpolluted troposphere, *Geophys. Res. Lett.* 7, 441-444, 1980.
- Liebl, K.H., Seiler, W., CO and H_2 destruction at the soil surface, *Proc. Microbial Production and Utilization of Gases*, Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, 1975, Goltze Druck, Göttingen, 1976.
- Liss, P.S., and Slater, P.G., Flux of gases across the air-sea interface, *Nature* 247, 181-184, 1974.
- Liu, Sh.Ch., Possible effects on tropospheric O_3 and OH due to NO emissions, *Geophys. Res. Lett.* 4, 8, 325-328, 1977.
- Liu, S.C., Kley, D., McFarland, M., Mahlman, J., and Levy, H., II., Chemistry of the atmosphere: On the origin of tropospheric ozone, submitted to *Geophys. Res. Lett.*, 1980.
- Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, St.C., and McElroy, M.B., Atmospheric chemistry: Response to human influence, Center for Earth and Planetary Physics, Harvard University, Cambridge, Mass. 02138, 1977.
- Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, St.C., and McElroy, M.B., Tropospheric chemistry: A global perspective, submitted to *Philosophical Transactions of Royal Society*, 1980.
- Lovelock, J.E., CS_2 and the natural sulphur cycle, *Nature* 248, 625-626, 1974.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J., and Rasmussen, R.A., Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulfur cycle, *Nature* 237, 452-453, 1972.
- Maenhaut, W., Zoller, W.H., Duce, R.A., Hoffmann, G.L., Concentration and size distribution of particulate elements in the south polar atmosphere, *J. Geophys. Res.* 84, C5, 2421-2431, 1979.

- Maroulis, P.J., and Bandy, A.R., Estimate of the contribution of biologically produced dimethyl sulfide to the global sulfur cycle, *Science* 196, 647-648, 1977.
- Meszaros, A., Vissy, K., Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas, *J. Aerosol Sci.* 5, 101-110, 1974.
- Meszaros, E., Concentration of sulfur compounds in remote continental and oceanic areas, *Atm. Environm.* 12, 699-706, 1978.
- Meszaros, E., Varhelyi, G., Haszpra, L., In the atmospheric sulfur budget over Europe, *Atm. Env.* 12, 2273-2277, 1978.
- Miller, J., The acidity of Hawaiian precipitation as evidence of long range transport of pollutants, paper presented at WMO Symposium on Long Range Transport of Pollutants, Sofia, Bulgarien, Okt. 1979.
- Molina, L.T., Schinke, S.D., Molina, M.J., UV absorption spectrum of hydrogen peroxide vapor, *Geophys. Res. Lett.* 4, 580-582, 1977.
- NASA Reference Publication 1010: Chlorfluormethane and the stratosphere, 1977.
- NASA Reference Publication 1049: The stratosphere: present and future, 1979.
- NAS, Halocarbons: Effects on stratospheric ozone, National Academy of Sci., Washington, D.C., 1976.
- NAS, Stratospheric ozone depletion by halocarbons: Chemistry and transport, National Academy of Sci., Washington, D.C., 1979.
- Nguyen, B.C., Bonsang, B., Lambert, C., The atmospheric concentration of sulphur dioxide and sulphate aerosols over Antarctic, Sub Antarctic areas and oceans, *Tellus* 26, 241-249, 1974.
- Nguyen, B.C., Gaudry, A., Bonsang, B., Lambert, G., Reevaluation of the role of dimethyl sulphide in the sulphur budget, *Nature* 275, 637-639, 1978.
- Noxon, J.F., Norton, R.B. and W.R. Henderson, Observations of atmospheric NO_3 , *Geophys. Res. Lett.*, 5, 675-678, 1978.
- NUKEM, Emissionskataster für die Bundesrepublik Deutschland, Stand 1971: " SO_2 /Staub" und " NO_x , CnHm, flüchtige Fluor- und Chlorverbindungen" (NUKEM GmbH, Hanau), 1974.
- OECD, The OECD programme on long range transport of air pollutants measurements and findings, OECD, Paris, 1977.

- Penner, J.E., McElroy, M.B., and Wofsy, St.C., Sources and sinks for atmospheric H_2 : a current analysis with projections for the influence of anthropogenic activity, Planet. Space Sci. 25, 521-540, 1977.
- Perner, D. and Platt, U., Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, Geophys. Res. Lett. 6, 917, 1979.
- Platt, U., Perner, D., Harris, G.W., Winer, A.M., and Pitts, J.N., Observations of HONO in an urban atmosphere by differential optical absorption, Nature 285, 312, 1980a.
- Platt, U., and Perner, D., Detection of NO_3 in the polluted troposphere by differential optical absorption, Geophys. Res. Lett. 7, 89-92, 1980b.
- Prahm, L.P., Torp, U., Stern, R.M., Deposition and transformation rates of sulphur oxides during atmospheric transport over the Atlantic, Tellus 28, 355-372, 1976.
- Rahn, K.A., Borys, R.D., Shaw, G.E., The Asian source of Arctic haze bands, Nature 268, 713-715, 1977.
- Rahn, K., Borys, R.D., Shaw, G.E., Schütz, L., Jaenicke, R., Long range impact of desert aerosol on atmospheric chemistry: two examples, in: "Saharian dust: mobilization, transport, deposition", SCOPE 14, Ch. Morales (ed.), J. Wiley and Sons Ltd., Chichester, 243-266, 1979.
- Rahn, K.A., McCaffrey, R.J., On the origin and transport of the counter Arctic aerosol, Conference on Aerosols: Anthropogenic and Natural - Sources and Transport, New York Academy of Sciences, N.Y., Jan. 9-12, 1979.
- Rasmussen, R.A., Analysis of trace organic sulfur compounds in air, American Laboratory, College of Engineering, Washington State University, 1972.
- Rasmussen, R.A., Emission of biogenic hydrogen sulfide, Tellus 26, 254-260, 1974.
- Reiniger, K.H., Räumliche Erfassung der Emissionen ausgewählter luftverunreinigender Stoffe aus Industrie, Haushalt und Verkehr in der Bundesrepublik Deutschland 1960-1980, Erhebung im Auftrag des Bundesministers des Innern, 1976.
- Rigaud, P., Leroy, B., LeBras, G., Poulet, G., Jourdain, J.C., Combourien, J., About the identification of some UV atmospheric absorptions: laboratory study of ClO, Chem. Phys. Lett. 46, 161-163, 1977.

- Robinson, E., Robbins, M.C., Sources, abundances and the fate of atmospheric pollutants, Final report, Stanford Research Institute, PR-6755 for American Petroleum Institute, 1968.
- Robinson, E., and Robbins, M.C., Gaseous sulphur pollutants from urban and natural sources, J.A.P.C.A. 20, 303-306, 1970.
- Rodhe, H., and Isaksen, I.S.A., Global distribution of sulfur compounds in the troposphere estimated in a Height/Latitude Transport Model, submitted J. Geophys. Res. 1979.
- Rowland, F.S., and Molina, M.J., Chlorofluoromethanes in the environment, Rev. Geophys. Space Phys. 13, 1-35, 1975.
- Rowland, F.S., Spencer, J.E., Molina, M.J., Estimated stratospheric concentrations of ClONO_2 , J. Phys. Chem. 80, 2711-2713, 1976.
- Schlegel, H.G., Production, modification and consumption of atmospheric trace gases by microorganisms, Tellus 26, 11-20, 1974.
- Schmid, G., Lipinski, A., Workshop proceedings: Noneconomic factors in energy supply and demand, EPRI WS-78-142, 1980.
- Schmidt, U., Kulesa, G., Röth, E.P., The atmospheric H_2 cycle, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Atmospheric Ozone, Aldeia das Acoteias, Algarve, Portugal, Oct. 1-13, 1979, 307-322, FAA-EE-80-20.
- Schmitt, R., Modellversuche zur SO_2 Deposition, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt, 1970.
- Schütz, L., Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara, paper Conf. on Aerosols: Anthropogenic and Natural - Sources and Transport, New York Academy of Sciences, N.Y., Jan. 9-12, 1979.
- Schütz, L., Sahara dust transport over the North Atlantic Ocean - model calculations and measurements, in: "Saharian dust: mobilization, transport deposition", SCOPE 14, Ch. Morales (ed.), J. Wiley and Sons Ltd., Chichester, 268-277, 1979.
- Seery, D.J., and Britton, D., The continuous absorption spectra of Cl_2 , Br_2 , BrCl , ICl , IBr , J. Phys. Chem. 68, 2263-2266, 1964.
- Sehmel, G.A., Particle and gas dry deposition, A Review, Atm. Env. 14, 983-1011, 1980.
- Sailer, W., The cycle of atmospheric CO, Tellus 26, 116-135, 1974.
- Sailer, W., Giehl, H., Influence of plants on the atmospheric carbon monoxide, Geophys. Res. Lett. 4, 329-332, 1977.

- Shemansky, D.E., CO_2 extinction coefficient 1700-3000 A, J. Chem. Phys. 56, 1582-1581, 1972.
- Silker, W.B., Air to sea transfer of marine aerosol, Proc. Atmosphere - Surface Exchange of Particulate and Gaseous Pollutants, 1974 Symp. Energy Research and Developm. Adm. Symp. Series CONT-740921, 391-398, 1976.
- Singh, H.B., Ludwig, F.L., and Johnson, W.B., Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmosphere, Atm. Env. 12, 2185-2196, 1978.
- Slatt, B.J., Natusch, D.F.S., Prospero, J.M., Savaie, D.L., Hydrogen sulfide in the atmosphere of Northern Equatorial Atlantic Ocean and its relation to the global sulfur cycle, Atm. Environment 12, 981-991, 1978.
- SMIC, Inadvertent climate modification, MIT Press, Cambridge/Mass. and London, 1971.
- Smith, K.A., Bremner, J.M., Tabatabai, M.A., Syption of gaseous atmospheric pollutants by soils, Soil Science Vol. 116, 4, 313-319, 1973.
- Stith, J.L., Hobbs, P.V., Radke, Airborne particle and gas measurements in the emission from six volcanoes, J. Geophys. Res. 4009-4017, 1978.
- Stoiber, R.E., Jepsen, A., Sulphur dioxide contributions to the atmosphere by volcanoes, Science 182, 577-578, 1973.
- Sze, N., and Ko, M.K.W., CS_2 and COS in the stratospheric sulphur budget, Nature 280, 308-310, 1979.
- Taylor, P.S., Stoiber, R.E., Soluble material on ash from active Central American volcanoes, Bulletin of the Geological Society of America, New York, 84, 1031-1041, 1973.
- Thompson, B.A., Harteck, P., and Reeves, R.R., Jr., UV absorption coefficients of CO_2 , CO, O_2 , H_2O , N_2O , NH_3 , NO, SO_2 and CH_4 between 1850 and 4000 A, J. Geophys. Res. 68, 6431-6436, 1963.
- UBA, Das Abgas-Emissionsverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1977, 1980.
- U.S. Standard Atmosphere, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 289, 1966.
- Volz, A., Messung von atmosphärischem ^{14}CO : eine Methode zur Bestimmung der troposphärischen OH Radikalkonzentration, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1979.

- WEC, Report on world energy demand (1985-2020), World Energy Conference, London, 1977.
- WEC, World energy resources 1985-2020, Conservation Commission of the World Energy Conference, 1978.
- Whelpdale, D.M., Shaw, R.W., Sulphur dioxide removal by turbulent transfer over grass, snow and water surfaces, Tellus 26, 1-2, 196-205, 1974.
- Whelpdale, D.M., Galloway, J.N., An atmospheric sulfur budget for eastern North America, 1979.
- Whitte, D.E., Warring, G.A., Volcanic emanations, Geological survey paper, Data of Geochemistry, U.S. Depart. Interior Menlo Park, 440k, k1-k29, 1963.
- Wine, P.H., Ravishankara, A.R., Kreutter, N.M., Shah, R.C., Nicovich, J.M., and Thompson, R.L., and Wuebbles, D.J., Rate of reaction of OH with HNO_3 , preprint, 1980.
- Winkler, P., Chemical analyses of Aitken particles ($< 0,2 \mu\text{m}$ radius) over the Atlantic Ocean, Geophys. Res. Lett. 2, 2, 45-48, 1974.
- Woodcock, A.H., Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force, J. Meteorologic 10, 362-371, 1953.
- Woodwell, G.M., Rich, P.H., and Hall, C.A.S., Carbon in estuarines. In: Carbon and the biosphere (eds. Woodwell and Pecan). NTIS U.S. Dept. of Commerce, Springfield, Virginia, 1973.
- Zettwoog, P., Haulet, R., Experimental results on the SO_2 transfer in the Mediterranean obtained with remote sensing devices, Atm. Environm. 12, 795-796, 1978.
- Zimmermann, P.R., Chatfield, R.B., Fishman, J., Crutzen, P.J., Hanst, P.L., Estimates on the production of CO and H_2 from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation, Geophys. Res. Lett. 5, 679-682, 1978.

